

Integrierte 3D-Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien: Dünnschichtkathoden auf strukturierten Substraten und elektrochemische Eigenschaften

Vom Fachbereich 11
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Laura Hannele Bohne

geboren am 20. August 1982
in Darmstadt

Referent
Korreferent

Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Jaegermann
Prof. Dr.-Ing. Helmut F. Schlaak

Tag der Einreichung: 29. Februar 2012
Tag der mündlichen Prüfung: 19. April 2012

D 17
Darmstadt 2012

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-29575

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2957/>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt.

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative-Commons-Lizenz:

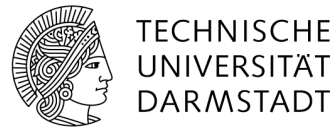
Namensnennung–NichtKommerziell–KeineBearbeitung 3.0 Deutschland



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>



Robert Bosch GmbH
Forschung und Vorausbentwicklung
Mikrosystemtechnik



Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Oberflächenforschung

Zusammenfassung

Das wachsende Interesse an autonomen Mikrosystemen, die den Menschen im Alltag unterstützen sollen, führt zu einem steigenden Bedarf an Mikrobatterien mit hoher Leistungsdichte und Kapazität bei immer kleinerer verfügbarer Grundfläche. Im Gegensatz zu herkömmlichen zweidimensionalen Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien, die eine vergleichsweise geringe Kapazität und Leistung bezogen auf ihre Grundfläche aufweisen, erlauben es dreidimensionale Dünnschichtbatterien, diesem Trend gerecht zu werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Übergang von zweidimensionalen zu integrierten, dreidimensionalen Dünnschichtbatterien mittels Abscheidung des Kathodenmaterials LiCoO_2 auf planaren sowie strukturierten Substraten beschrieben.

Nach Aufarbeitung des Standes der Technik dreidimensionaler Mikrobatterien wird vor dem Hintergrund der Integration einer Mikrobatterie auf der Rückseite eines Siliziumchips ein geeignetes Konzept ausgewählt, das auf der Verwendung eines vorstrukturierten Siliziumsubstrats in Kombination mit einem Festkörperelektrolyten beruht. Bei der Auswahl der Materialien für die benötigten Batterieschichten wird nach Möglichkeit auf Standardprozesse der Halbleiterindustrie zurückgegriffen. Zur Herstellung des Dünnschichtkathodenmaterials LiCoO_2 wird im Zentralbereich Forschung und Vorausentwicklung der Robert Bosch GmbH ein Prozess etabliert, der aus einer Abscheidung durch RF-Magnetron-Sputtern sowie anschließendem Tempern der gesputterten Schichten besteht. Es wird nachgewiesen, dass die prozessierten LiCoO_2 -Schichten stöchiometrisch sind und die geforderte hexagonale Schichtstruktur mit (003)-Vorzugsorientierung aufweisen.

Für die Herstellung von dreidimensionalen Dünnschichtbatterien wird neben konformen Abscheideverfahren auch eine geeignete Substratstrukturierung benötigt, die bei gegebener projizierter Grundfläche zu einer Maximierung der Kapazität und Leistungsdichte führt. Es werden verschiedene Strukturvarianten diskutiert, aus denen drei unter Berücksichtigung prozesstechnischer Randbedingungen ausgewählt und experimentell untersucht werden: Im DRIE-Prozess hergestellte Gräben mit senkrechten Seitenwänden, durch Ätzen mit KOH erzeugte Strukturen mit pyramidenförmigem Querschnitt sowie in einem zweistufigen Trockenätzprozess hergestellte Gräben mit trichterförmigem Querschnitt. Unter Berücksichtigung der für diese Arbeit verfügbaren Prozesstechnologien stellen letztere einen guten Kompromiss zwischen erreichbarer Kantenbedeckung und Oberflächenvergrößerung für dünne LiCoO_2 -Schichten dar.

Die hergestellten zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtkathoden werden in Swagelok-Zellen elektrochemisch charakterisiert und miteinander verglichen. Da die LiCoO_2 -Schichten mittels Sputtern abgeschieden werden, ist das abgeschiedene Materialvolumen auf planaren und strukturierten Substraten bei identischen Sputterbedingungen gleich und somit auch die erzielbare Kapazität. Dennoch kann die erwartete Tendenz, aufgrund einer größeren aktiven Oberfläche von strukturierten Substraten eine höhere Leistungsdichte zu erzielen, nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen einen Schritt auf dem Weg zu integrierten, dreidimensionalen Mikrobatterien auf und stellen damit eine gute Basis für die Weiterarbeit an dreidimensionalen Festkörperdünnschichtbatterien dar. Hierfür werden weiterführende Ansätze abgeleitet, von denen insbesondere die konforme Abscheidung der aktiven Batterieschichten im CVD-Verfahren auf mit hohem Aspektverhältnis strukturierten Substraten die Realisierung unterschiedlichster, autonomer Mikrosysteme mit integrierter Mikrobatterie verspricht.

Abstract

The growing demand for stand-alone micro systems supporting people in their everyday life leads to an increasing need for micro batteries with enhanced power density and capacity at decreasing available footprint. Compared to conventional two-dimensional thin film lithium-ion batteries showing a comparatively small capacity and power density per footprint, three-dimensional batteries are able to come up to this trend. This thesis deals with the changeover from two- to three-dimensional, integrated thin film batteries by deposition of the cathode material LiCoO_2 on planar as well as on structured substrates.

Based on the evaluation of the state of the art for three-dimensional micro batteries a concept allowing the integration of such a micro battery on the back side of a silicon chip is pursued. This concept is based on a structured silicon substrate combined with the use of a solid state electrolyte. When configuring the battery material setup, standard materials and processes of the semiconductor industry are selected wherever applicable. As a first step a preparation process for the thin film cathode LiCoO_2 is set up and fine-tuned at Corporate Sector Research and Advance Engineering at Robert Bosch GmbH consisting of a RF magnetron sputter process and subsequent annealing of the deposited thin films. It is verified that this process enables the fabrication of stoichiometric LiCoO_2 films with the required hexagonal layered structure and a (003) preferential orientation.

Besides conformal film deposition an appropriate substrate structure yielding a maximized capacity and power density at a given footprint is required to fabricate three-dimensional thin film batteries. Different structure types are discussed and three of them are evaluated experimentally considering constraints with respect to process conditions: Trenches with vertical side walls etched with the DRIE process and structures with a pyramidal cross section etched with KOH as well as funnel-shaped trenches resulting from a double-stage plasma-etch process. The latter presents a good trade-off between achievable step coverage and surface gain for thin LiCoO_2 films considering the process technologies available for this thesis.

For comparison two- and three-dimensional thin film cathodes are characterized electrochemically using Swagelok cells. Due to the restriction of the available deposition process for LiCoO_2 (sputtering), the material volume deposited on planar as well as on structured substrates and hence the achievable capacity is comparable when sputter

conditions are kept constant. Nevertheless, the expected higher power density due to an increased active surface of the structured substrate is demonstrated.

The results of the present thesis show a first step towards integrated, three-dimensional micro batteries and are thus a good basis for future work on three-dimensional, all solid state thin film batteries. Several continuative approaches are presented and discussed. In particular, the conformal deposition of active battery materials by CVD on substrates structured with high aspect ratios promises the implementation of autonomous micro systems with integrated micro batteries.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als Doktorandin im Zentralbereich Forschung und Vorausbildung der Robert Bosch GmbH unterstützt durch das Fachgebiet Oberflächenforschung der Technischen Universität Darmstadt.

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Wolfram Jaegermann für die Betreuung dieser Arbeit, seine fachlichen Anregungen sowie sein immer offenes Ohr bei anliegenden Fragestellungen. Herrn Prof. Dr.-Ing. Helmut F. Schlaak danke ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie die Übernahme des Korreferats. Außerdem bedanke ich mich bei den Herren Prof. Dr. Wolfgang Ensinger, Prof. Dr. Horst Hahn sowie Prof. Dr. Heinz von Seggern für ihre Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Wie üblich für Arbeiten wie diese, wäre ihre Durchführung und Fertigstellung ohne die Unterstützung von engagierten und hilfsbereiten Kollegen und Freunden nicht möglich gewesen. Diesen gilt an dieser Stelle mein besonderer Dank:

Dr. Tjalf Pirk danke ich für die Betreuung in der Abteilung für Mikrosystemtechnik, für seine vielseitigen Denkanstöße und stetigen Ermutigungen sowie für unsere zahlreichen und lebhaften Diskussionen. Stellvertretend für meine ehemaligen Kollegen der CR/ARY2 möchte ich Sabine Nagel, Volker Becker, Joachim Rudhard und Dr. Achim Trautmann für die Unterstützung bei der Prozessierung der Proben danken. Dr. Jens Grimminger gilt mein Dank für die grenzenlose Hilfsbereitschaft bei der Interpretation der elektrochemischen Untersuchungen. Des Weiteren bedanke ich mich bei Änne Andresen, Monika Wessling, Christoph Essig und Dr. Thomas Köhler für ihre Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der strukturellen sowie chemischen Charakterisierungen der von mir prozessierten Proben.

Vom Fachgebiet Oberflächenforschung der Technischen Universität Darmstadt danke ich insbesondere Dr. Susanne Jacke, Dirk Becker, Dr. Gennady Cherkashinin und Stefan Schmid für die Ermöglichung der Experimente im Labor des Fachbereichs sowie den fachlichen Austausch.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie und meinen Freunden für die fortwährende Unterstützung, Geduld und Ermutigung bedanken – vor allem in den frustrierenden und stressigen Phasen dieser Arbeit.

Schorndorf, im April 2012

Laura Bohne

You will never understand the battery unless you make it.
You will never understand it even though you make it.

Takeshi Akamatsu [1]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Miniaturisierte Systeme	2
1.2	Miniaturisierte Batteriesysteme	3
1.3	Motivation	4
1.4	Ziel dieser Arbeit	6
2	Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien	9
2.1	Allgemeine Grundlagen zu Batterien	11
2.1.1	Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Interkalationsbatterie	11
2.1.2	Relevante Batteriekenngrößen	12
2.2	Das Kathodenmaterial LiCoO_2	15
2.3	Stand der Technik	19
2.3.1	2D-Batterien	20
2.3.2	3D-Batterien	23
2.3.3	Zusammenfassung	32
3	Grundlagen zur Herstellung und Analyse von dünnen Schichten	35
3.1	Herstellung dünner Schichten	35
3.1.1	Sputtern	35
3.1.2	Thermische Oxidation	38
3.2	Methoden der Materialanalytik	39
3.2.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	39
3.2.2	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	41
3.2.3	Röntgenbeugung	43
3.2.4	RAMAN-Spektroskopie	45
4	Auswahl und Charakterisierung des verwendeten Materialsystems	49
4.1	Auswahl des verwendeten Materialsystems	49
4.2	Herstellung und Charakterisierung dünner LiCoO_2 -Schichten	50
4.2.1	Strukturelle Charakterisierung	51
4.2.2	Chemische Charakterisierung	67
4.2.3	Auswahl der Sputterparameter	71
4.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	72

5 Substratstrukturierung für 3D-Batterien	73
5.1 Theoretische Betrachtungen	74
5.1.1 Varianten zur Substratstrukturierung	75
5.1.2 Randbedingungen für die Strukturauslegung	78
5.1.3 Auswahl der optimalen Substratstruktur	83
5.2 Verfahren zur Substratstrukturierung	84
5.2.1 Tiefes reaktives Ionenätzen	86
5.2.2 Kantenglättung durch Wasserstofftempern	88
5.2.3 Anisotropes Ätzen von Silizium mit KOH	89
5.2.4 Zweistufiger Trockenätzprozess zur Herstellung von Gruben mit trichterförmigem Querschnitt	91
5.3 Vergleich der Verfahren	93
5.3.1 Maskenlayout	93
5.3.2 Oberflächenvergrößerung durch für Sputter-Deposition geeignete Substratstrukturierung	96
5.3.3 Kantenbedeckung der 3D-Strukturen durch gesputtertes LiCoO_2 . .	101
5.3.4 Auswahl des Strukturierungsverfahrens	103
6 Herstellung und Aufbau der Batterien	107
6.1 Prozessablauf zur Herstellung der Batterien	107
6.2 Aufbau- und Verbindungstechnik	110
7 Elektrochemische Charakterisierung von 2D- und 3D-Dünnschichtbatterien	113
7.1 Messmethoden	114
7.1.1 Zyklovoltammetrie	114
7.1.2 Galvanostatisches Messen	117
7.2 Diskussion der Ergebnisse	118
7.2.1 Einfluss des Messaufbaus	118
7.2.2 Strom-Spannungs-Charakteristik	119
7.2.3 Galvanostatische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Zell- spannung	130
8 Zusammenfassung und Ausblick	139
8.1 Zusammenfassung	139
8.2 Ausblick	142
Anhangsverzeichnis	145
A Herleitung der spezifischen Kapazität von LiCoO_2	147
B Schichtstressberechnung	149

C Berechnung des Oberflächengewinns	151
C.1 Relativer Oberflächengewinn	151
C.2 Formfaktoren der Strukturen	152
Literaturverzeichnis	153
Eigene Veröffentlichungen und betreute Arbeiten	171
Lebenslauf	173

1 Einleitung

Wiederaufladbare Batterien gewinnen im Alltag zunehmend an Bedeutung. Sie werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt, wie Bild 1.1 veranschaulicht: Vom Einsatz im Automobilbereich bis hin zu autonomen Mikrosystemen werden sie als Energiespeicher zur Energieversorgung benötigt. Der Energiebedarf skaliert dabei mit der Baugröße des Produkts.

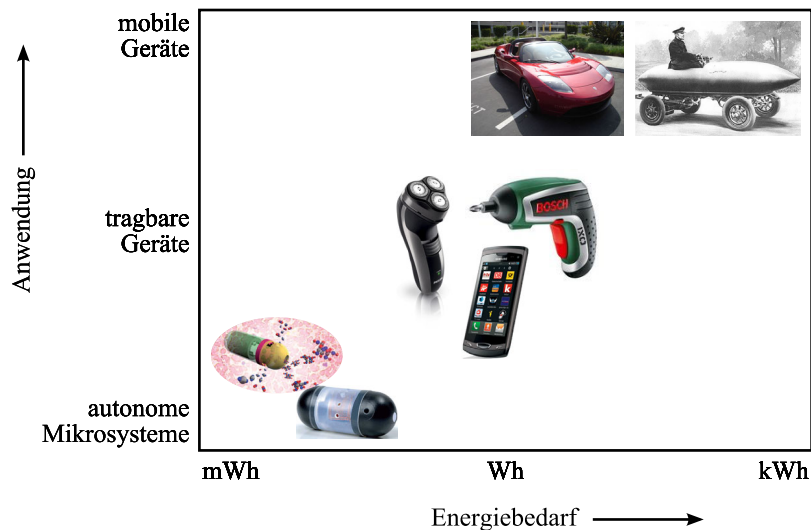


Bild 1.1: Anwendungsbereiche von wiederaufladbaren Batterien [2–6].

In den letzten Jahren ist ein steigender Bedarf an tragbaren elektronischen Geräten, wie bspw. Mobiltelefonen, Laptops oder Digitalkameras, zu beobachten, der wiederum zu einer wachsenden Nachfrage nach kleinen und leistungsfähigen Energiespeichern führt. Der gleiche Trend ist auch im Bereich miniaturisierter bzw. mikroelektromechanischer Systeme (MEMS) zu beobachten: Autonome Sensorsysteme und -netzwerke, aktive Funketiketten (*Radio Frequency Identification Devices, RFID*) oder sogenannte *smart cards* gewinnen zunehmend an Bedeutung [1, 7]. Letztere bieten bspw. für das Finanz- oder Gesundheitswesen Zusatzfunktionen, wie Authentifizierungsverfahren oder Displayfunktionalität. Das Einsatzgebiet autonomer Sensoren reicht von medizintechnischen Anwendungen bis hin zu Sensornetzwerken zur Überwachung oder Kommunikation. Sie können an Orten eingesetzt werden, an denen kein Zugriff für Wartungsarbeiten möglich ist, oder in Applikationen, bei denen eine sehr

große Anzahl an Sensoren benötigt wird, so dass die Verdrahtung des Netzwerks zu aufwendig wird [8].

1.1 Miniaturisierte Systeme

Insbesondere bei medizintechnischen Anwendungen, wie etwa aktive Implantate oder Mikropillen, ist eine geringe Baugröße anzustreben. Einsatzmöglichkeiten von Mikroimplantaten, die dem Patienten operativ eingesetzt werden, können Herz- oder Hirnschrittmacher sein. Aktive Mikropillen, die vom Patienten eingenommen werden, können z. B. zu programmierten Zeitpunkten eine definierte Menge an Medikamenten abgeben, wie etwa Insulin bei Diabetes, oder Blut- bzw. Leberwerte kontinuierlich messen und den Patienten bei Bedarf an die Einnahme seiner Medikamente erinnern (siehe Bild 1.2) [2].

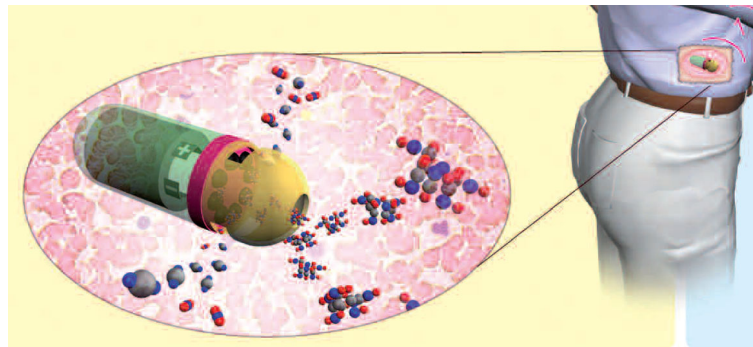


Bild 1.2: Mikrosysteme in der Medizintechnik: Schematische Darstellung einer Mikropille, die automatisch zu definierten Zeitpunkten Wirkstoffe abgibt [2].

Autonome Sensornetzwerke bestehen aus einer Vielzahl an Mikrosystemen, die jeweils in der Größenordnung weniger Millimeter liegen. Beispiele hierfür sind der sogenannte *Smart Dust* (intelligenter Staub) oder das *eGrain* (elektronisches Korn), bei denen jedes Korn im wesentlichen aus vier Komponenten besteht:

- Sensor
- Energieversorgung
- Funkeinheit
- Signalverarbeitung

Solche Systeme können bspw. zur Temperaturmessung in Wirbelstürmen eingesetzt werden, den Temperaturverlauf auf der Reise von Zugvögeln Richtung Süden verfolgen oder den Wasserbedarf auf Getreidefeldern überwachen [7, 9, 10]. Bild 1.3 zeigt

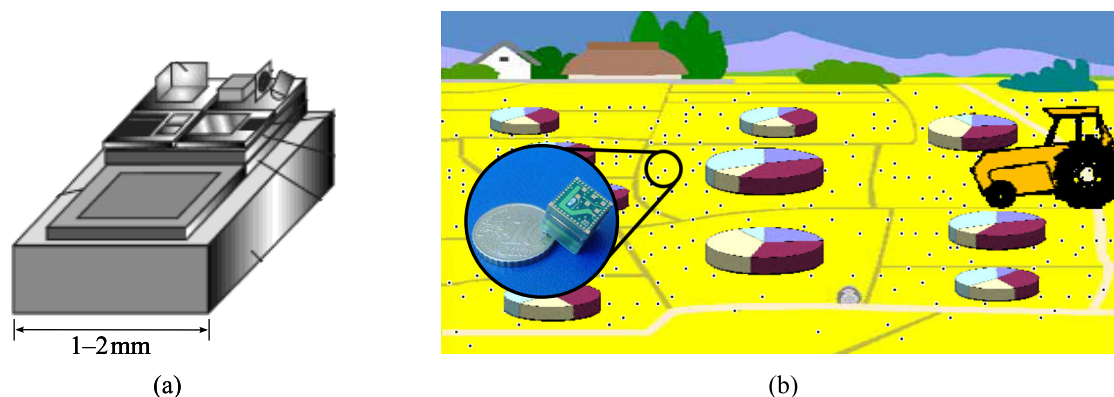


Bild 1.3: Smart Dust: (a) schematischer Aufbau [7] und (b) eGrain-Prototyp [10].

den schematischen Aufbau eines einzelnen Smart Dust-Elements sowie das Bild eines eGrain-Prototypen und dem Konzept als Nährstoff- bzw. Versorgungsüberwachung in der Landwirtschaft. Daraus wird ersichtlich, dass die zukünftige Baugröße im unteren Millimeterbereich liegen soll, aktuelle Prototypen jedoch noch deutlich größer sind.

Ein weiteres Beispiel für autonome Sensoren stellt das sogenannte Internet der Dinge dar. Nach diesem Konzept kommunizieren Sensoren und aktive RFID-Etiketten miteinander sowie mit dem Internet, um einen lückenlosen Informationsaustausch zwischen realer und virtueller Welt zu schaffen [11]. Aktive RFID-Etiketten können verwendet werden, um die Einhaltung der Kühlkette von Tiefkühlprodukten zu überwachen und ggf. Unterbrechungen zu melden oder zu registrieren. Ein weiteres Beispiel ist das „intelligente“ Haus, bei dem z. B. Heizung und Fenster miteinander kommunizieren oder bspw. via Mobiltelefon vom Hausbesitzer gesteuert werden können. Wird im Raum eine definierte Temperaturschwelle über- oder unterschritten, so öffnen oder schließen sich die Fenster und die Heizung schaltet sich automatisch ab bzw. an. An Fenstern angebrachte Sensoren können zusätzlich als Alarmanlage verwendet werden. Denkbar ist auch der „intelligente“ Kühlschrank, der meldet, dass ein Produkt demnächst sein Ablaufdatum erreichen wird und dieses ggf. via Internet nachordert.

Diese Beispiele zeigen, dass das Ziel autonomer Mikrosystemen, ob in Form eines einzelnen Elements oder Netzwerks, die Unterstützung des Menschen im Alltag ist.

1.2 Miniaturisierte Batteriesysteme

Für miniaturisierte Mikrosysteme wird eine Strom- bzw. Spannungsversorgung benötigt, die durch sogenannte Mikrobatterien abgedeckt wird, da im Bereich verfügbarer miniaturisierter Energiespeicher das Volumen der kleinsten Knopfzellen immer noch deutlich zu groß ist: Das Modell V335 LR44 von VARTA weist z. B. einen Durchmesser

von 5,8 mm und eine Höhe von 1,25 mm auf und ist damit etwa fünfmal größer als das zuvor genannte Smart Dust-Element. Trotz teilweise langer Lebensdauer von mehreren Jahren ist insbesondere bei medizintechnischen Implantaten von Nachteil, dass Knopfzellen nicht wiederaufladbar sind. Ist die Knopfzelle entladen bzw. kurz davor, so kann zum Austausch der Zelle eine Operation notwendig sein. Einen weiteren wichtigen Punkt stellt die Sicherheit der Batterien dar. Die häufig verwendeten Polymer- oder Flüssigelektrolyte begünstigen bei Lithium-Ionen-Batterien das Dendritenwachstum bei zyklisiertem Lithium, das zu Kurzschlüssen führen kann und die Lebensdauer der Batterien reduziert [12, 13]. Weiterhin sind diese Elektrolyte leicht entflammbar und können daher bei einem Kurzschluss oder bei Auslaufen zu einer Explosion führen [14]. Deshalb strebt man im Bereich von Mikrobatterien durchschlagstabilere Festkörperelektrolyte an.

Der Begriff „Batterie“ steht für eine oder mehrere elektrochemische Zellen, die gespeicherte chemische in elektrische Energie wandeln. Dabei wird zwischen Primär- und Sekundärzellen unterschieden: Bei Primärzellen ist die elektrochemische Reaktion irreversibel, d. h. nach ihrer Entladung kann die Zelle nicht wieder aufgeladen werden. Bei Sekundärzellen hingegen ist die elektrochemische Reaktion reversibel und die Zelle kann nach ihrer Entladung wieder aufgeladen werden. Im deutschen Sprachraum werden solche Sekundärbatterien auch Akkumulatoren genannt. In Anlehnung an den angelsächsischen Sprachgebrauch (*rechargeable battery*) werden im Folgenden auch wiederaufladbare Zellen als „Batterien“ bezeichnet.

1.3 Motivation

Betrachtet man die genannten Anwendungsgebiete von autonomen Mikrosystemen, so ist der Wunsch nach immer mehr Leistung bzw. Energie auf immer kleinerer Grundfläche zu beobachten [15]. „Wenn die Sensorsysteme nicht größer sind als Staubkörner, darf natürlich auch die Energieversorgung nicht groß sein“ [9]. Dennoch stößt die zunehmende Miniaturisierung an ihre Grenzen: Während die Systeme immer kleiner werden, können die Batterien diesem Miniaturisierungstrend jedoch nicht folgen. Die Frage, wie die Energieversorgung solcher Mikrosysteme umgesetzt werden könnte, wurde lange Zeit vernachlässigt [16, 17].

Herkömmliche, in Dünnschichttechnologie hergestellte Mikrobatterien weisen aufgrund ihres planaren Aufbaus mit ca. $50\text{--}69\ \mu\text{Ah}\ \mu\text{m}^{-1}\text{cm}^{-2}$ eine vergleichsweise geringe Kapazität pro Mikrometer Kathodenschichtdicke und Quadratzentimeter projizierter Grundfläche sowie eine geringe volumetrische Energiedichte auf [14, 18, 19]. Die Kapazität einer Lithium-Ionen-Batterien entspricht der gespeicherten bzw. reversibel speicherbaren Ladungsmenge, die abhängig von der Anzahl der beweglichen Lithium-Ionen und damit vom Volumen der lithiumhaltigen Kathode ist. Um nun die Kapazität

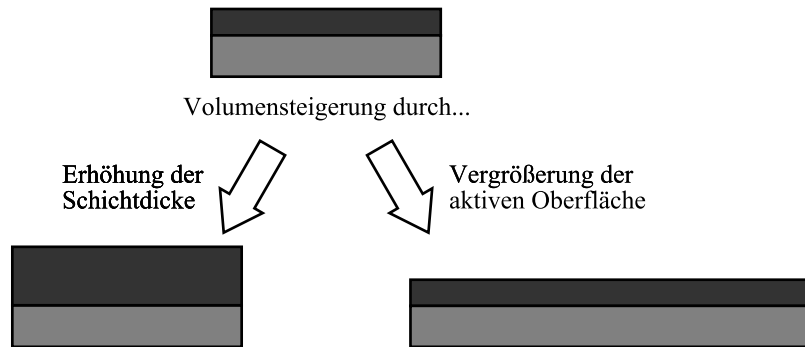


Bild 1.4: Kapazitätssteigerung bei Mikrobatterien durch Vergrößerung des Volumens: Steigerung der Schichtdicke oder der aktiven Oberfläche.

zu steigern, muss das Volumen der Kathode erhöht werden. Dies kann gemäß Gleichung 1.1 entweder durch die Vergrößerung der aktiven Oberfläche A_{aktiv} oder durch eine Erhöhung der Kathodenschichtdicke d_{Kathode} erfolgen (vgl. Bild 1.4). Die aktive Oberfläche beschreibt diejenige Fläche, durch die während des Zyklierens der Batterie die Lithium-Ionen durchtreten.

$$V_{\text{Kathode}} = A_{\text{aktiv}} \cdot d_{\text{Kathode}} \quad (1.1)$$

Im konventionellen zweidimensionalen Aufbau, bei dem die aktive Oberfläche der projizierten Grundfläche entspricht, muss zudem stets ein Kompromiss zwischen hoher Energiedichte und hoher Leistungsdichte eingegangen werden, wie Bild 1.5 veranschaulicht. Die Leistung einer Batterie ist abhängig vom maximal aufnehmbaren bzw. abgebbaren Strom einer Batterie, der wiederum durch die Anzahl der Lithium-Ionen, die gleichzeitig die aktive Oberfläche durchdringen können, bestimmt ist. Durch Erhöhung der Schichtdicke wird zwar die Gesamtenergie bzw. die Kapazität erhöht, aber aufgrund der gleich bleibenden aktiven Oberfläche sinkt dadurch die auf die Gesamtenergie bezogene Leistungsdichte. Um bei einer zweidimensionalen Konfiguration die Leistungsdichte zu erhöhen, müssen entsprechend die Schichtdicken und damit das Volumen verringert werden, woraus jedoch eine reduzierte Kapazität bzw. Energiedichte folgt. Um sowohl die Kapazität als auch die Leistungsdichte zu erhöhen, muss das Batteriedesign in die dritte Dimension erweitert werden. Bei gegebener projizierter Grundfläche vergrößert sich durch „Falten“ der Batterie das Volumen bei gleich bleibender Schichtdicke, woraus eine Kapazitätssteigerung resultiert [20]. Gleichzeitig erhöht sich bei konstanter projizierter Grundfläche auch die aktive Oberfläche, was zusätzlich zu einer Erhöhung der Leistungsdichte führt, da mehr Lithium-Ionen gleichzeitig die Oberfläche durchdringen können. „So wie Architekten in Städten Gebäude in die dritte Dimension ausdehnen um die Dichte zu erhöhen, können auch Materialelektrochemiker die [...] Energiedichte“ und Leistungsdichte steigern [15].

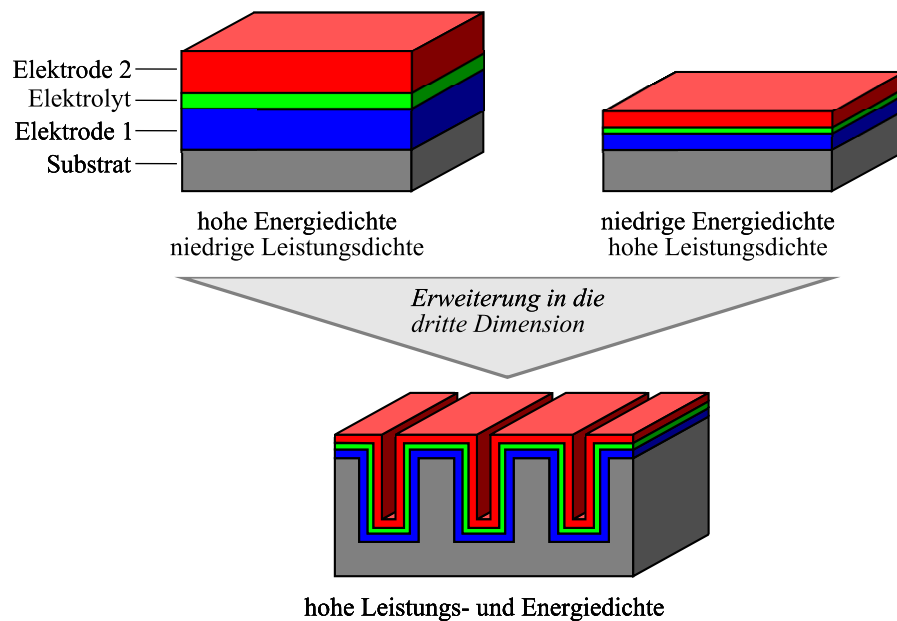


Bild 1.5: Erhöhung der Leistungs- wie auch Energiedichte pro projizierter Grundfläche durch dreidimensionalen Aufbau der Batterie.

Die resultierenden dreidimensionalen Batterien erlauben es, dem zunehmendem Miniaturisierungsgrad gerecht zu werden. Durch eine ausreichende Oberflächenvergrößerung kann ein Beitrag zur Deckung des benötigten Energiebedarfs von Mikrosystemen geleistet werden. Zudem können diese Mikrobatterien aufgrund der größeren Leistungsdichte 10- bis 100-mal schneller ge- und entladen werden [21, 22]. Die Steigerung der Energiedichte wird maßgeblich durch das Aspektverhältnis, welches das Verhältnis von Höhe bzw. Tiefe zu Breite einer Struktur bzw. eines Loches beschreibt, der 3D-Substratstrukturen bestimmt, während die Leistungsdichte mit sinkender Schichtdicke steigt (vgl. Bild 1.6). Die größtmögliche Energie- und Leistungsdichtesteigerung wird somit durch große Aspektverhältnisse mit sehr dünnen Schichten erzielt.

Solche 3D-Batterien könnten dann bspw. auf der bislang ungenutzten Chiprückseite eines Sensorelements oder einer anwendungsspezifischen integrierten Schaltung (*Application-Specific Integrated Circuit, ASIC*) aufgebracht und in einen Sensor integriert werden. Bild 1.7 zeigt den schematischen Querschnitt eines solchen Sensors, bei dem die Batterie auf der Rückseite des Sensorelements aufgebracht ist.

1.4 Ziel dieser Arbeit

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum Übergang von zweidimensionalen zu dreidimensionalen Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien. Der Schwerpunkt liegt da-

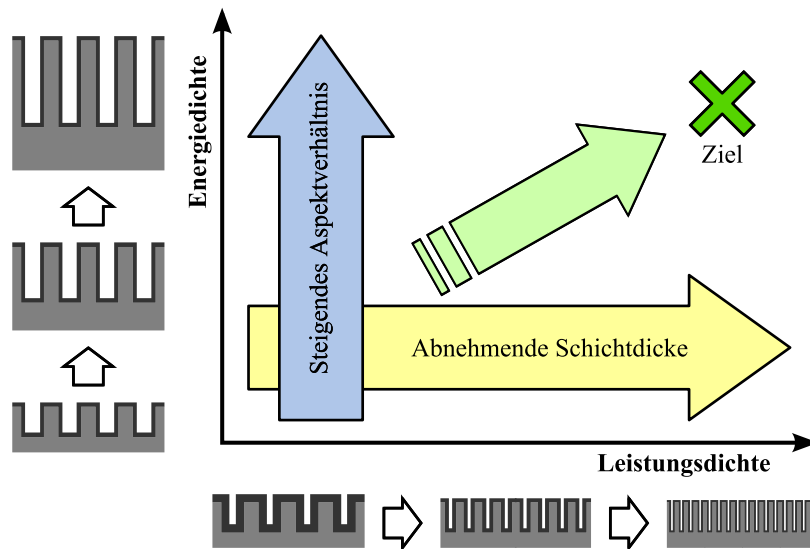


Bild 1.6: Erhöhung der Leistungs- und Energiedichte in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses der 3D-Strukturen und der Schichtdicke (nach [23]).

bei auf gesputterten Dünnschichtkathoden. Ergänzend wird am Fachgebiet Oberflächenforschung der Technischen Universität Darmstadt an einem Verfahren zur konformen Abscheidung lithiumhaltiger Materialien geforscht. Im Hinblick auf die Integration der Dünnschichtbatterien auf der Rückseite eines ASIC- oder MEMS-Elements werden in der vorliegenden Arbeit Siliziumsubstrate verwendet. Neben theoretischen Betrachtungen zur Auslegung einer optimalen Substratstruktur, die bei gegebener projizierter Grundfläche zu einer Maximierung der Leistungsdichte und Kapazität führt, erfolgen auch erste elektrochemische Charakterisierungen von 2D- und 3D-Kathodenschichten.

Zum Einstieg in die Batterithematik werden im folgenden Kapitel zunächst die relevanten Grundlagen zu Lithium-Ionen-Batterien dargelegt und LiCoO_2 als geeignetes Kathodenmaterial vorgestellt. Des Weiteren wird eine Übersicht über den Stand der Technik zwei- und dreidimensionaler Dünnschichtbatterien gegeben. Im dritten Kapi-

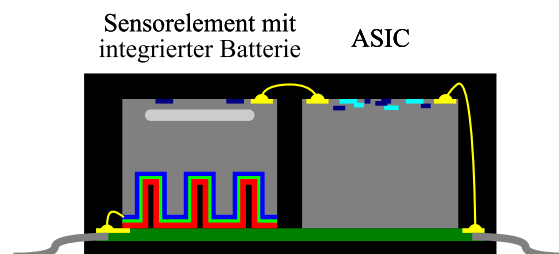


Bild 1.7: Schematische Darstellung eines Sensorquerschnitts mit integrierter Batterie.

tel werden die verwendeten Verfahren zur Schichtaufbringung sowie die eingesetzten Analytikmethoden dargelegt. Da zum Zeitpunkt der Durchführung dieser Arbeit noch kein entsprechendes Verfahren zur Abscheidung von lithiumhaltigen Materialien aus der Gasphase (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) zur Verfügung steht, wird für diese Arbeit ein Sputterprozess zur LiCoO_2 -Abscheidung eingesetzt, der im vierten Kapitel eingeführt und charakterisiert wird. Das fünfte Kapitel befasst sich mit der Auslegung der Substratstrukturen. Dabei werden zunächst allgemeine theoretische Betrachtungen durchgeführt und anschließend unter Berücksichtigung der gegebenen technologischen Möglichkeiten und Randbedingungen für gesputterte LiCoO_2 -Schichten geeignete Substratstrukturen festgelegt. Anschließend wird im sechsten Kapitel die verwendete Aufbau- und Verbindungstechnik zur elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten Dünnschichtkathoden vorgestellt. Der Vergleich von 2D- und 3D-Batterien mit gesputterten Kathodenschichten wird im siebten Kapitel elektrochemisch durchgeführt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf mögliche weiterführende Arbeiten.

2 Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

Dieses Kapitel gibt zunächst einen Überblick über die Grundlagen wiederaufladbarer Lithium-Ionen-Batterien. Anschließend wird das in dieser Arbeit verwendete Kathodenmaterial LiCoO_2 vorgestellt sowie ein Überblick über den aktuellen Stand der Technik von 2D- und 3D-Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien gegeben.

Eine Batterie besteht im Allgemeinen aus zwei Elektroden sowie den zugehörigen Stromsammlern bzw. -ableitern und einem Elektrolyten, der Ionen leitet, aber in der elektrischen Leitung isoliert. Die Bezeichnung der Elektroden ist über die dort stattfindende Reaktion bestimmt. An der Anode läuft die Oxidationsreaktion mit Elektronenabgabe ab, während an der Kathode eine Reduktion unter Aufnahme von Elektronen erfolgt. Bei wiederaufladbaren Batterien werden die Elektroden abwechselnd als Anode oder Kathode betrieben, je nachdem, ob es sich um einen Lade- oder Entladevorgang handelt. Nach üblicher Konvention wird bei Sekundärbatterien die Bezeichnung der Elektroden für den Entladevorgang festgelegt.

Lithium-Ionen-Batterien finden in vielen Bereichen, wie bspw. der Elektromobilität, der Energieversorgung von portablen Geräten oder auch im Bereich miniaturisierter Systeme kommerzielle Anwendung. Oft ist ihre Kapazität nicht ausreichend, weshalb sie nach wie vor Gegenstand der Forschung sind [1]. Sie zeichnen sich durch einige signifikante Vorteile gegenüber anderen wiederaufladbaren Batteriesystemen, wie Nickel-Cadmium- (NiCd) oder Nickel-Metall-Hydrid- (NiMH) Akkumulatoren aus:

- höhere Nennspannung
- höhere Energiedichte

Die Nennspannung einer Lithium-Ionen-Batterie beträgt 3,6 V und ist somit um den Faktor drei höher als die Nennspannung einer NiCd- oder NiMH-Batterie mit 1,2 V. Zudem zeichnet sich die Lithium-Ionen-Batterie durch ihre höhere Energiedichte aus, die proportional zur Nennspannung ist [20, 24, 25]:

$$E_{\text{spez/vol}} = U_{\text{Bat}} \cdot C_{\text{Bat,spez/vol}} \quad (2.1)$$

Hier ist $E_{\text{spez/vol}}$ in Wh/kg bzw. Wh/l die spezifische bzw. volumetrische Energiedichte und $C_{\text{Bat,spez/vol}}$ in Ah/kg bzw. Ah/l die spezifische bzw. volumetrische Kapazität der Batterie, U_{Bat} in V ist die Zellspannung. In Bild 2.1 ist die volumetrische über der spezifischen Energiedichte für gängige Batteriesysteme aufgetragen. Das Ziel in der

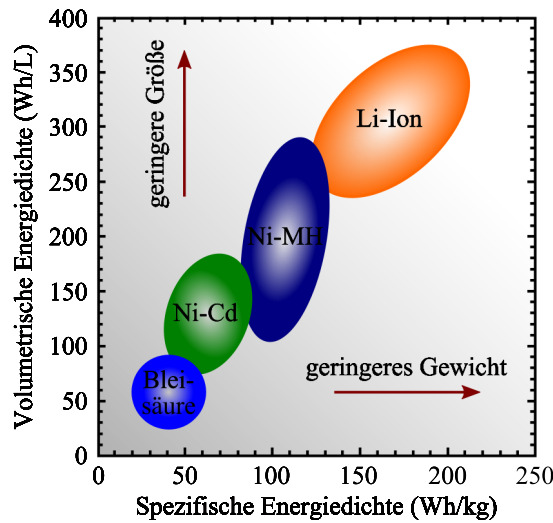


Bild 2.1: Vergleich verschiedener wiederaufladbarer Batterietypen anhand der volumetrischen und spezifischen Energiedichte (nach [20]).

Batterieforschung ist es, die Energie- und Leistungsdichte von Batterien zu erhöhen, ohne dabei Gewichts- und Baugrößenzunahmen in Kauf nehmen zu müssen. Diese Tendenz ist in Bild 2.1 durch die Pfeile dargestellt und wird je nach Anwendung unterschiedlich gewichtet.

Ebenso wie die Energiedichte skaliert auch die Leistung P einer Batterie mit ihrer Zellspannung:

$$P = U_{\text{Bat}} \cdot I \quad (2.2)$$

Hierbei ist I der von der Batterie lieferbare Strom. Bei Lithium-Ionen-Batterien entspricht ein bewegtes Lithium-Ion einem Elektron im Verbraucherstromkreis, d. h. der elektrische Strom steigt mit der Anzahl Lithium-Ionen, die zur selben Zeit die aktive Elektrodenoberfläche durchdringen. Demnach kann die Leistung einer Lithium-Ionen-Batterie bei gleichen Materialien nur durch eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche gesteigert werden. Folglich muss zur Steigerung der Leistungsdichte P/V_{Bat} der Strom I erhöht und gleichzeitig das Batterievolumen V_{Bat} bzw. die einzelnen Schichtdicken minimiert werden. Dünne Schichten auf einer großen Oberfläche werden diesem Anspruch gerecht.

Weitere Vorteile von Lithium-Ionen-Batterien sind ihre höhere Lebensdauer sowie eine geringere Selbstentladung im Vergleich zu anderen wiederaufladbaren Batteriesystemen [20, 24]. Als Lebensdauer wird dabei die mögliche Anzahl Zyklen ohne signifikanten Kapazitätsverlust verstanden. Außerdem weisen Lithium-Ionen-Batterien keinen sogenannten Memory-Effekt auf, der bei NiCd-Batterien bei häufiger Teilentladung zu

einem irreversiblen Kapazitätsverlust führt und damit einen erheblichen Nachteil dieser Batteriesysteme darstellt.

2.1 Allgemeine Grundlagen zu Batterien

In diesem Abschnitt wird zunächst das Funktionsprinzip einer Interkalationsbatterie vorgestellt, das auch den in dieser Arbeit hergestellten Batterien zugrunde liegt. Anschließend wird ein kurzer Überblick über die relevanten Kenngrößen von Batterien gegeben.

2.1.1 Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Interkalationsbatterie

Eine spezielle Ausführung von Lithium-Batterien sind sogenannte Interkalationsbatterien¹, die 1990 von der Firma Sony auf dem Markt eingeführt wurden [26–28]. Das Funktionsprinzip ist in Bild 2.2 dargestellt. Es beruht auf der wechselseitigen Einlagerung von Lithium-Ionen in die Elektroden, die jeweils beim Lade- und Entladevorgang zwischen den Elektroden „hin- und hergeschaukelt“ werden. Deshalb wird dieses Batterieprinzip auch als Schaukelstuhl-Prinzip (*rocking chair*) bezeichnet. In der dargestellten Batterie besteht die Kathode aus einem lithiierten Cobaltoxid ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$), in dessen Gitterstruktur Lithium-Ionen eingelagert sind. Mit x wird hier die Stöchiometrieabweichung durch ausgelagerte Lithium-Ionen angegeben. Die Anode besteht aus Graphit. Diese Materialien erfahren durch die Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen nur geringfügige Änderungen ihrer Gitterstruktur. Die Elektroden werden auf eine Aluminium- bzw. Kupferfolie, den Stromsammelern, aufgebracht und werden durch einen Separator elektrisch voneinander getrennt. Dieser kann z. B. aus einer porösen Folie bestehen. Die ionische Verbindung kann bspw. durch Tränken mit einem flüssigen Ionenleiter (Elektrolyt) erfolgen.

Nach Herstellung einer Lithium-Ionen-Batterie gemäß Bild 2.2 ist diese typischerweise vollständig entladen ($x = 0$), d. h. das LiCoO_2 ist vollständig lithiiert. Wird die Batterie nun geladen, deinterkalieren Lithium-Ionen aus dem $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ und wandern durch den mit Elektrolyt getränkten Separator zur Anode, wo sie zwischen den Graphitschichten eingelagert werden und damit zu einer Lithiierung des Graphits (Li_xC_6) führen. Aus Gründen der Ladungsneutralität wird eine äquivalente Menge an Elektronen aus dem Kathoden-Wirtsgitter entfernt und wandert über den äußeren Ladestromkreis von der Kathode zur Anode. Die ablaufenden Reaktionen an den Elektroden für den Ladevorgang können nach Gleichung 2.3 und 2.4 beschrieben werden [1]. Durch

¹abgeleitet aus dem Lateinischen *intercalare* = einschieben

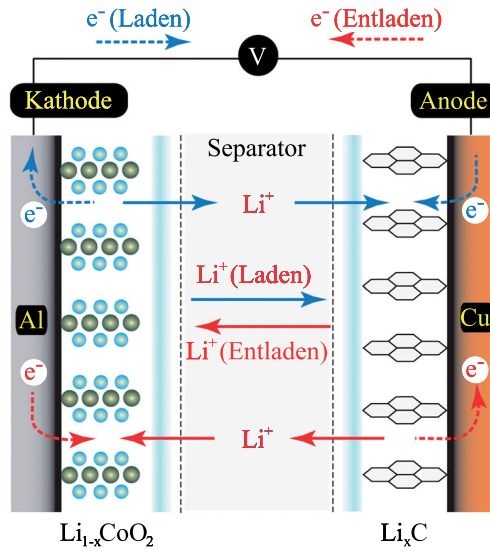
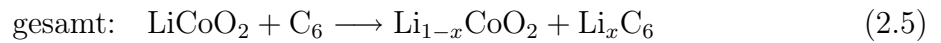
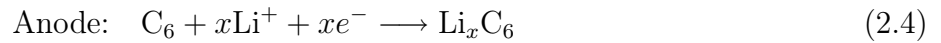
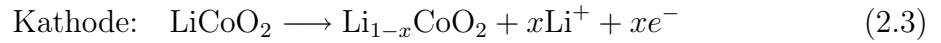


Bild 2.2: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Lithium-Ionen-Interkalationsbatterie mit zwei Interkalationselektroden [20].

die Umlagerung von Lithium-Ionen beim Ladevorgang wird die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode erhöht. Für den Entladevorgang laufen diese Vorgänge in umgekehrter Richtung ab.



2.1.2 Relevante Batteriekenngrößen

Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Batteriekenngrößen Kapazität, C-Rate, Effizienz sowie die Zellspannung kurz erläutert.

Kapazität

Wie bereits in Kapitel 1 eingeführt, beschreibt die Kapazität die speicherbare Ladungsmenge und ist bei Lithium-Ionen-Batterien durch die Menge an reversibel umlagerbaren Lithium-Ionen definiert. Bezogen auf das Volumen spricht man von der volumetrischen Kapazität, bezogen auf das Gewicht von der spezifischen Kapazität. Für die gesamte Batterie ergibt sich die spezifische Kapazität einer Batterie $C_{\text{Bat, spez}}$

aus den spezifischen Kapazitäten des Anoden- und Kathodenmaterials C_A bzw. C_K sowie dem Einfluss der Masse von weiteren Batteriekomponenten (Separator, Elektrolyt, Stromsammel, Gehäuse etc.) Q_{Komp} [29]:

$$C_{\text{Bat,spez}} = \frac{1}{\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_K} + \frac{1}{Q_{\text{Komp}}}} \quad (2.6)$$

Da in der vorliegenden Arbeit nur das Kathodenmaterial untersucht wird und keine vollständigen Batterien betrachtet werden, wird hier die spezifische Kapazität der Kathode C_K mit der Batteriekapazität gleichgesetzt.

C-Rate

Die Lade- bzw. Entladedauer $t_{(\text{ent})\text{lade}}$ einer Batterie ist abhängig vom Lade- bzw. Entladestrom I sowie der Nominalkapazität C_{Bat} :

$$t_{(\text{ent})\text{lade}} = \frac{C_{\text{Bat}}}{I} \quad (2.7)$$

Typischerweise wird der Lade- bzw. Entladestrom einer Batterie als C-Rate angegeben. Diese beschreibt den benötigten Strom, um die Nominalkapazität C_{Bat} einer Batterie in $t = 1 \text{ h}$ zu laden bzw. entladen:

$$1 \text{ C} \longrightarrow I_{1\text{h}} = \frac{C_{\text{Bat}}}{1 \text{ h}} \quad (2.8)$$

Bei einem schnelleren oder langsameren Lade-/Entladevorgang, d. h.

$$t_{(\text{ent})\text{lade}} = \frac{1}{x} \cdot 1 \text{ h} \quad (2.9)$$

wird die C-Rate und damit auch der Lade-/Entladestrom mit dem dimensionslosen Faktor x multipliziert. Zur Veranschaulichung seien hier drei Beispiele für unterschiedliche C-Raten genannt:

- C-Rate = $1 \text{ C} \longrightarrow$ in 1 h (Ent-)Laden der Batterie
- C-Rate = $2 \text{ C} \longrightarrow$ in $1/2 \text{ h}$ (Ent-)Laden der Batterie
- C-Rate = $0,5 \text{ C} \longrightarrow$ in 2 h (Ent-)Laden der Batterie

Coulomb'sche Effizienz

Die Coulomb'sche Effizienz gibt das Verhältnis der Ladungsmengen an, die während des Entlade- und Ladevorgangs transferiert werden; also den Anteil der gespeicherten Ladung, der wieder entnommen werden kann. Sie stellt somit den Wirkungsgrad der Batterie dar [30]:

$$\eta = \frac{C_{\text{Entlade}}}{C_{\text{Lade}}} \quad (2.10)$$

Die Zellspannung

Bei der Auslegung von Batterien ist die Wahl der Elektrodenmaterialien von besonderem Interesse, da diese durch ihr chemisches Potential die Zellspannung definieren: Im Gleichgewicht ist die offene Klemmenspannung U_{oc} (*open circuit, oc*) bei einer Lithium-Ionen-Batterie abhängig von der Differenz der chemischen Potentiale von Lithium in der Kathode $\mu_{\text{Li,K}}$ und jenem in der Anode $\mu_{\text{Li,A}}$ [25, 28]:

$$U_{\text{oc}} = -\frac{\mu_{\text{Li,K}} - \mu_{\text{Li,A}}}{nF} \quad (2.11)$$

Hier ist $F = 96485 \text{ As/mol}$ die FARADAY-Konstante und n die Anzahl der transferierten Elektronen pro reagierendem Molekül. Da pro Lithium-Ion ein Elektron freigesetzt wird, gilt $n = 1$. Beim Laden oder Entladen der Batterie ändert sich der Lithium-Gehalt in den Elektroden und damit auch ihr chemisches Potential [25, 31]. Es gilt:

$$\mu_{\text{Li,A/K}} = \mu_{\text{Li}}^0 + RT \ln a_{\text{Li}} \quad (2.12)$$

In dieser Gleichung ist R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur und a_{Li} die Aktivität von Lithium, die eine konzentrationsabhängige Veränderung von Stoffparametern beschreibt und somit materialspezifisch ist [31]. Das konstante chemische Potential von metallischem Lithium wird durch μ_{Li}^0 ausgedrückt.

Für ein thermodynamisch stabiles System müssen die Reaktionsenergien der Anode E_{A} und der Kathode E_{K} in der Bandlücke des Elektrolyten E_{G} liegen, um eine Zersetzung des Elektrolyten durch Oxidation oder Reduktion während des Ladens oder Entladens zu vermeiden. Demnach kann die Wahl des Elektrolyten die maximal erreichbare Zellspannung limitieren [28]:

$$eU_{\text{oc}} = \mu_{\text{Li,K}} - \mu_{\text{Li,A}} < E_{\text{G}} \quad (2.13)$$

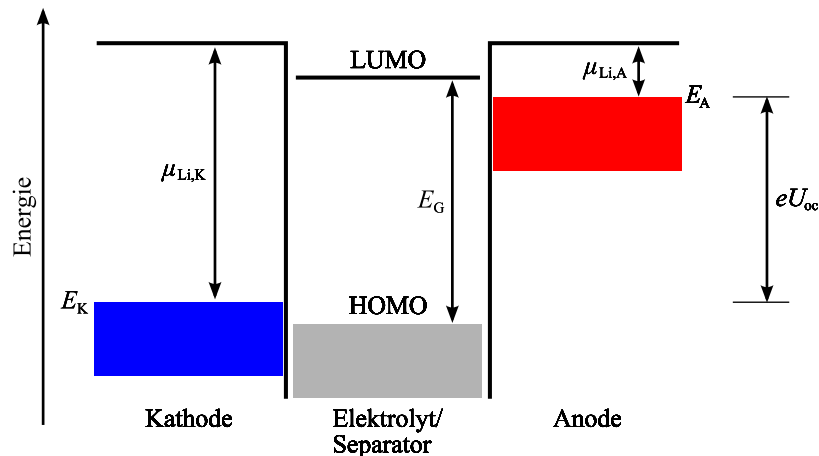


Bild 2.3: Bändermodell einer Lithium-Ionen-Zelle im Gleichgewichtszustand (bei offener Klemmenspannung) nach [28].

Das Bändermodell einer Lithium-Ionen-Batterie im Gleichgewichtszustand, d. h. bei offener Klemmenspannung, dargestellt in Bild 2.3, veranschaulicht dies. Dabei bezeichnet HOMO das höchste besetzte Orbital (*Highest Occupied Molecular Orbital*) und LUMO das niedrigste unbesetzte Orbital (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), was dem Valenz- bzw. Leitungsband in elektrischen Systemen entspricht.

2.2 Das Kathodenmaterial LiCoO₂

Als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Batterien eignen sich Interkalationsverbindungen, die bspw. eine Olivin- (LiFePO₄), Spinell- (LiMn₂O₄) oder eine Schichtstruktur (LiCoO₂) aufweisen [32] (vgl. Bild 2.4). Diese Strukturen weisen Kanäle oder Ebenen auf, in denen sich Lithium-Ionen gut bewegen können und die daher eine schnelle Aus- und Einlagerung von Lithium-Ionen ermöglichen.

In Bild 2.5 sind solche Kathodenmaterialien hinsichtlich ihres elektrochemischen Potentials gegen Li/Li⁺ sowie ihrer jeweiligen spezifischen Kapazität aufgetragen. Aus dieser Darstellung geht hervor, dass es Materialien mit höherer Spannung („4 V-Kathoden“, z. B. LiCoO₂ und LiMn₂O₄ [33, 34]) und Materialien mit höherer spezifischer Kapazität gibt, jedoch kein herausragendes Material mit beiden Eigenschaften. Im Allgemeinen werden jedoch Hochvolt-Kathoden bevorzugt, auch da viele Elektronikkomponenten auf Versorgungsspannungen $U > 3 \text{ V}$ ausgelegt sind.

Das schichtartig aufgebaute Lithiumcobaltoxid (LiCoO₂) zählt zur Klasse der lithiierten Übergangsmetalloxide. Hierbei stellt das Cobaltoxid das Wirtsgitter dar, in das die

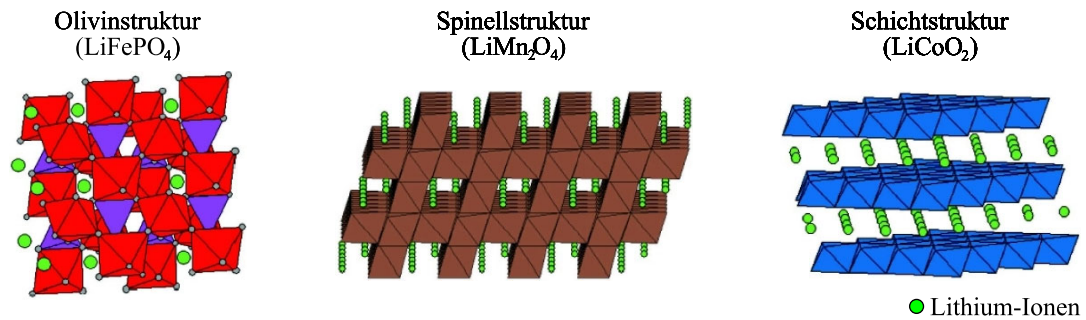


Bild 2.4: Strukturen von Interkalationsverbindungen für Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien [32].

Lithium-Ionen eingelagert (interkaliert) und ionisch gebunden werden. Ein entscheidender Nachteil von LiCoO_2 sind die hohen Kosten für das Cobalt, sein Gewicht sowie seine Giftigkeit. Cobalt ist als Schwermetall nicht umweltverträglich [35, 36]. Aufgrund signifikanter Vorteile, wie bspw. des hohen elektrochemischen Potentials, einer hohen spezifischen Kapazität (vgl. Bild 2.5), einer hohen Zyklenstabilität und einer relativ einfachen Synthetisierbarkeit, ist es dennoch bisher das am weitesten verbreitete Kathodenmaterial für wiederaufladbare Interkalationsbatterien [30, 32, 35, 37–40]. Auch im Bereich von Festkörper-Dünnschichtbatterien hat sich LiCoO_2 als bevorzugtes Kathodenmaterial durchgesetzt [41–43]. Für die Abscheidung dünner LiCoO_2 -Schichten ist neben dem Laserstrahlverdampfen (*Pulsed Laser Deposition, PLD*) [44, 44, 45] das RF-Magnetron-Sputtern [46–48] weit verbreitet. Aufgrund der Vorteile, wie

- Verfügbarkeit im Mikrosystemtechnik-Bereich
- hohe spezifische Kapazität
- hohe elektrische und ionische Leitfähigkeit im Volumen

wird LiCoO_2 in dieser Arbeit verwendet.

Für LiCoO_2 sind zwei stabile Strukturen bekannt, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen ausbilden. Bis ca. 400°C liegt LiCoO_2 in der sogenannten Tieftemperaturphase (*Low Temperature, LT*) vor, die eine kubische Spinellstruktur aufweist [49–51]. Im Bereich $700\text{--}800^\circ\text{C}$ tritt LiCoO_2 in einer rhomboedrischen Schichtstruktur, der sogenannten Hochtemperaturphase (*High Temperature, HT*) auf [39, 52, 53]. Wird die LiCoO_2 -Schicht bereits bei erhöhter Temperatur aufgebracht, so lässt sich auch bei Temperaturen um 400°C die HT-Phase erzielen [54]. Aufgrund verschiedener Kristallstrukturen unterscheidet sich das elektrochemische Verhalten einer LT- LiCoO_2 -Schicht von dem einer HT- LiCoO_2 -Schicht. In Bild 2.6 sind die Strom-Spannungs-Kurven von beiden Schichtmodifikationen dargestellt. Es ist ersichtlich, dass der Abstand zwischen dem Oxidations- und Reduktionspeak bei der HT-Phase ca. 50 mV beträgt und bei

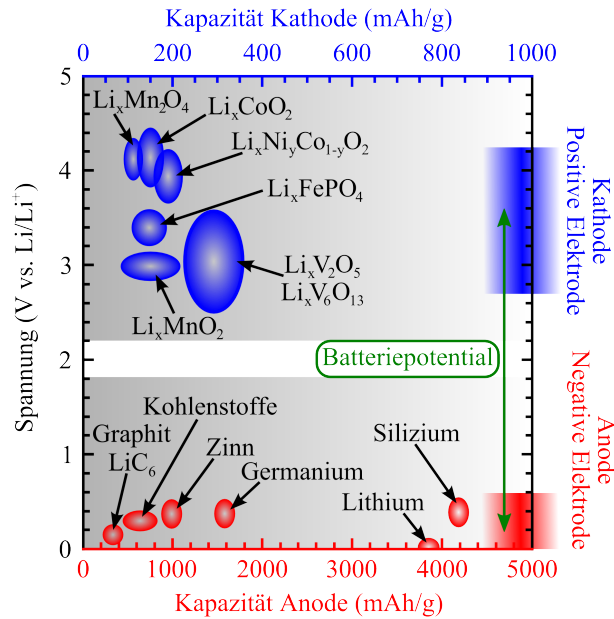


Bild 2.5: Auftragung des Potentials und der spezifischen Kapazität gängiger Anoden- und Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien. Die Zellspannung ergibt sich aus der Differenz zwischen Kathoden- und Anodenpotential (nach [20]).

der LT-Phase dagegen ca. 350 mV. Daraus lässt sich eine schlechtere Interkalationskinetik der LT-Phase ableiten. Die HT-Phase erlaubt aufgrund ihrer Schichtstruktur eine schnellere Aus- und Wiedereinlagerung von Lithium-Ionen, weshalb sie sich für den Einsatz in Batterien durchgesetzt hat [28].

Die HT-Struktur von LiCoO_2 basiert auf einem dichten, kubischen Gitter aus Sauerstoffatomen (*rock salt structure*), in dem die (111)-Ebenen abwechselnd mit Cobalt- und Lithium-Ionen besetzt sind, so dass sich eine $-\text{O}-\text{Li}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}-$ Abfolge entlang der c -Achse ergibt [28, 30]. Durch das eingebundene Cobalt sowie die Einlagerung von Lithium ist das Gitter etwas verzerrt, so dass die Kristalle eine rhomboedrische Struk-

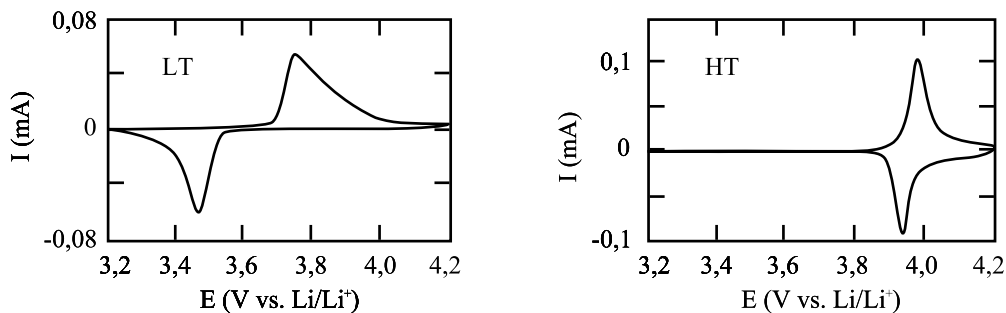


Bild 2.6: Strom-Spannungs-Kennlinie einer LT- und HT- LiCoO_2 -Schicht [54].

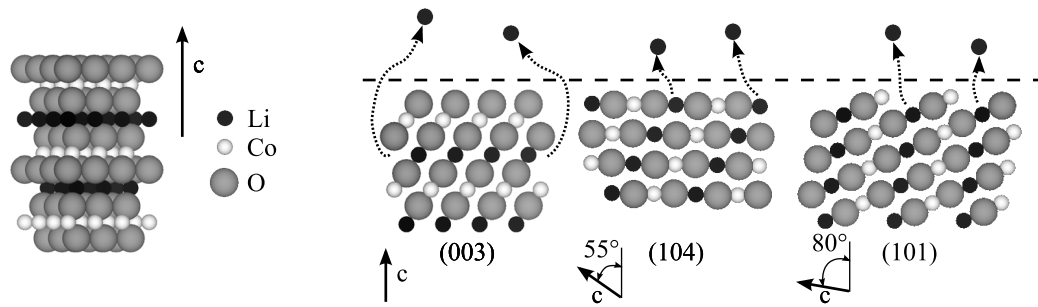


Bild 2.7: Vorzugsorientierungen der hexagonalen Schichtstruktur von HT-LiCoO₂ mit eingezeichneter Richtung der Aus- bzw. Einlagerung von Li⁺-Ionen (gezeichnet nach [18]).

tur aufweisen. Die Verwendung eines hexagonalen Achsensystems führt auch zu der Bezeichnung als hexagonale Schichtstruktur [54]. In Bild 2.7 ist die Schichtstruktur von LiCoO₂ schematisch dargestellt.

Die LiCoO₂-Schichtstruktur wird typischerweise durch eine Sauerstoffebene abgeschlossen, da die Lithium-Ionen ionisch zwischen den gesättigten Sauerstoffschichten gebunden sind und das Cobalt als CoO₂ fest an den Sauerstoff gebunden ist [55]. Bei der Auslagerung von Lithium-Ionen oder einem Lithiumdefizit wächst der Abstand zwischen den Sauerstoffebenen aufgrund abstoßender Kräfte der Sauerstoffebenen, die nicht mehr ausreichend durch positiv geladene Lithium-Ionen kompensiert werden. Neben dem Schema der Schichtstruktur zeigt Bild 2.7 auch drei typische Kristallorientierungen von HT-LiCoO₂. Die Diffusionsrichtung der Lithium-Ionen ist durch die gepunkteten Pfeile dargestellt. Bei einer (003)-Orientierung sind die Ebenen gleicher Atome der Schichtstruktur parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. Weist die LiCoO₂-Schicht eine (104)-Orientierung auf, so ist der Kristall um ca. 55° gekippt. Bei einer (101)-Orientierung liegen die Ebenen mit einem Winkel von 80° nahezu senkrecht zur Substratoberfläche. Aufgrund dieser Ausrichtung erlauben die (101)- und (104)-Orientierung eine schnellere De-/Interkalation der Lithium-Ionen aus der LiCoO₂-Schicht während der Lade- und Entladevorgänge einer Batterie. In (003)-orientierten Schichten stehen keine schnellen Diffusionskanäle in Richtung Oberfläche zur Verfügung, so dass die Lithium-Ionen über die Korngrenzen aus der Schicht diffundieren müssen [56, 57]. Um hohe Leistungsdichten zu erzielen, ist daher die (101)- oder (104)-Orientierung der LiCoO₂-Schicht anzustreben [42]. Insbesondere für den Einsatz als Kathodenmaterial in Dünnschichtbatterien ist eine gezielte Beeinflussung der Kristallorientierung interessant [58]. In Abschnitt 4.2 werden dazu ausführliche Untersuchungen vorgestellt.

Beim Laden der Batterie, d. h. bei der Deinterkalation von Lithium-Ionen aus der LiCoO₂-Schicht, wird das Cobalt oxidiert:



Wird die Batterie wieder entladen, d.h. Lithium-Ionen interkalieren in die Kathode, so wird das Cobalt wieder zu Co^{3+} reduziert. Der Ladevorgang bei Batterien mit LiCoO_2 -Kathoden wird bei einer oberen Spannungsgrenze von 4,2 V beendet. Dann sind 50 % der Lithium-Ionen aus der LiCoO_2 -Schicht deinterkalariert, so dass bei einer voll geladenen Lithium-Ionen Batterie $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ vorliegt. Dies entspricht einer theoretischen, spezifischen Kapazität von $C_{\text{spez}} = 137 \text{ mAh/g}$ [38, 43, 52, 59, 60]. Eine Herleitung für C_{spez} ist in Anhang A hinterlegt. Die Aus- und Wiedereinlagerung von 50 % der Lithium-Ionen führt nur zu geringfügigen Veränderungen der Gitterparameter bzw. -abstände, weshalb keine mechanische Zerstörung des Cobaltoxidgitters zu erwarten ist. Dies führt zu einer höheren Zyklenstabilität von LiCoO_2 im Vergleich zu anderen Elektrodenmaterialien [30]. Bei einer extremen Delithiierung der Kathodenschicht durch Laden der Batterie über 4,2 V erhöht sich die Co^{4+} -Konzentration im Cobaltoxidgefüge. Da Co^{4+} in Form von CoO_2 einen instabilen Oxidationszustand des Cobalts darstellt, kann es dann zu einer irreversiblen Veränderung der Cobaltoxidstruktur kommen [30, 61]. Dadurch werden Teile der Kathodenschicht elektrochemisch inaktiv und tragen nicht mehr zur Kapazität bei. Ebenso kann eine Überladung der LiCoO_2 -Schicht ($\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$) zu irreversiblen Schäden im Gefüge des Wirtsgitters führen [30]. Ein sehr umfassender Überblick weiterer Eigenschaften von LiCoO_2 ist in der Dissertation von Ensling zusammengestellt [54].

2.3 Stand der Technik

Dünnschichtbatterien sind bereits seit Anfang der 1970er Jahre Gegenstand der Forschung [62, 63]. Sie zeichnen sich durch die Verwendung von Festkörperelektrolyten und dünnen Schichten aus. Im Bereich zweidimensionaler Dünnschichtbatterien ist die Forschung dabei deutlich weiter fortgeschritten als bei 3D-Batterien: Während zweidimensionale Dünnschichtbatterien bereits auf dem Markt angeboten werden, ist es dagegen bislang noch nicht gelungen, eine dreidimensionale Festkörperbatterie in Dünnschichttechnologie herzustellen. Dieser Abschnitt gibt zunächst einen kurzen Überblick über Forschungsergebnisse sowie erste kommerziell erhältliche zweidimensionale Dünnschichtfestkörperbatterien. Anschließend werden verschiedene Ansätze für 3D-Batterien vorgestellt und abschließend ein Fazit aus dem dargestellten Stand der Technik gezogen.

2.3.1 2D-Batterien

Auf dem Gebiet der zweidimensionalen Dünnschichtfestkörperbatterien werden eine Vielzahl an Anoden-, Kathoden- und Elektrolytmaterialien untersucht. Als Dünnschichtkathode hat sich vor allem LiCoO_2 aufgrund seiner Vorteile gegenüber anderen Materialien durchgesetzt (vgl. Abschnitt 2.2). Festkörperelektrolyte weisen dagegen eine deutlich geringe ionische Leitfähigkeit als Polymer- oder Flüssigelektrolyte auf, jedoch zeichnen sie sich durch eine höhere Stabilität aus. Zur Kompensation der geringeren Leitfähigkeit müssen die Schichtdicken von Festkörperelektrolyten minimiert werden, damit die Diffusionswege für Lithium-Ionen kürzer sind und somit auch die Diffusionsdauer durch den Elektrolyten. Bates *et al.* stellten 1992 den amorphen Festkörperelektrolyten Lithiumphosphoroxinitrid (LiPON) vor, der bei 25°C eine ionische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ion}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ sowie eine ausgezeichnete Langzeitstabilität gegen Lithiummetall aufweist [64, 65]. Die Herstellung erfolgte durch reaktives Sputtern in Stickstoffatmosphäre von einem Lithiumphosphat-Target (Li_3PO_4). Seither stellt LiPON den meist erforschten Dünnschicht-Festkörperelektrolyten dar. Auch für zukünftige 3D-Dünnschichtfestkörperbatterien ist LiPON ein vielversprechendes Elektrolytmaterial.

Die meisten Forschungsgruppen, die zweidimensionale Dünnschichtfestkörperbatterien mit einer LiCoO_2 -Kathode und einem LiPON-Elektrolyten herstellen, verwenden Lithium-Metall als Anodenmaterial. Der wesentliche Unterschied im Batterieaufbau liegt in den Substraten und Stromsammlern der Kathode. Der typische Aufbau solcher Batterien ist in Bild 2.8 dargestellt und folgt stets der gleichen Prozessabfolge:

1. Abscheidung des Stromsammlers, typischerweise Platin durch DC-Sputtern
2. Abscheidung der LiCoO_2 -Kathode durch RF-Magnetron-Sputtern, ggf. mit anschließendem Temperschritt zur Erhöhung der Kristallinität
3. Abscheidung des LiPON-Elektrolyten durch reaktives RF-Magnetron-Sputtern
4. Thermisches Aufdampfen von metallischem Lithium als Anode
5. Passivieren

Neben dem Ansatz, Lithium-Metall als Anode in einer Dünnschichtfestkörperbatterie zu verwenden, werden in der Literatur als Alternative auch andere, metallische Anoden vorgestellt, wie bspw. Nickel oder Kupfer [40, 66]. Im Folgenden werden Beispiele für Batteriesysteme auf Basis von LiCoO_2 -Kathoden sowie LiPON-Elektrolyten mit unterschiedlichen Anodenmaterialien aufgeführt.

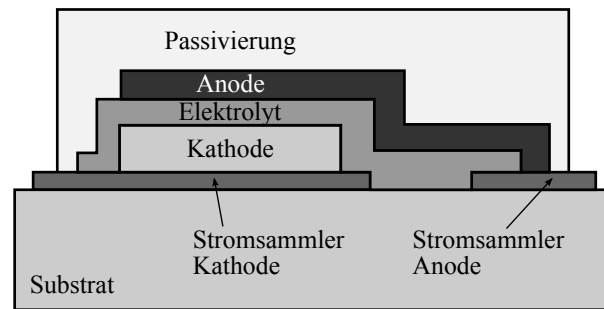


Bild 2.8: Typischer Aufbau einer zweidimensionalen Dünnschichtfestkörperbatterie (nach [38]).

Forschungsergebnisse zu Festkörperbatterien

Die Gruppe um Whitacre *et al.* verwendet ein Glassubstrat, auf dem die Batterieschichten in oben genannter Reihenfolge aufgebracht werden. Die LiCoO_2 -Schicht weist dabei eine Dicke von $0,36\ \mu\text{m}$ sowie eine Fläche von $0,85\ \text{cm}^2$ auf. Als Passivierung der zuletzt abgeschiedenen, metallischen Lithium-Schicht dient ein transparentes Klebeband [19]. Die elektrochemische Charakterisierung wird in einer Glovebox in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Bei Zyklierung mit einer Entladestromdichte von $2\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erzielen die Autoren eine Kapazität von $64\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$, die sehr nahe an der theoretischen Kapazität von LiCoO_2 mit $69\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ liegt [19]. Mit einer Entladestromdichte von $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$, was einer C-Rate von ca. 43 C entspricht, können sie noch ca. 50 % der Kapazität, d.h. etwa $32\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$, erzielen.

Bates *et al.* nutzen ebenso den vorgestellten Schichtaufbau, als Passivierung verwenden sie einen Multischichtaufbau aus Titan und Parylene, einem hydrophoben und transparenten Polymer [1, 18, 38]. Die Dicke der LiCoO_2 -Kathode beträgt $2,5\ \mu\text{m}$ bei einer aktiven Fläche von $1\ \text{cm}^2$. Bei einer Entladestromdichte von $0,1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (0,6 C) wird eine Kapazität von $66\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ erreicht, was ebenfalls sehr nahe am theoretisch erreichbaren Wert liegt. Wie auch Whitacre *et al.* erzielen Bates *et al.* bei einer Entladestromdichte von $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ nur noch ca. 50 % der maximal möglichen Kapazität, jedoch entspricht diese Entladestromstärke bei Bates *et al.* nur ca. 6 C. Mit einer $0,05\ \mu\text{m}$ dicken LiCoO_2 -Schicht und einer Entladestromdichte von $0,1\ \text{mA}/\text{cm}^2$, was einer C-Rate von 40 C entspricht, erzielen sie nach 31000 Zyklen noch 97 % der Kapazität aus dem ersten Entladezyklus [67].

Ein Vergleich der Ergebnisse von Bates *et al.* und Whitacre *et al.* zeigt, dass bei einer gleichen, absoluten Entladestromstärke von $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$, jedoch bei unterschiedlichen Kathodendicken und somit C-Raten, jeweils noch etwa 50 % der maximal möglichen Kapazität erzielt werden können. Aufgrund der geringen Kathodendicke bei Whitacre *et al.*, die nur ein Siebtel der Schichtdicke von Bates *et al.* entspricht, können sie mit der siebenfachen C-Rate die gleiche relative Kapazität wie Bates *et al.* erzielen.

Wie zu Beginn dieses Abschnittes erwähnt, kommen neben Lithium-Metall auch weitere Metallanoden in Dünnschichtbatterien zum Einsatz. Der Aufbau der Batterie von West *et al.* ist sehr ähnlich zu dem in Bild 2.8, jedoch verwenden sie Nickel als Anode [40]. Als Substrat wird ein Siliziumwafer verwendet, der mit einer Isolationschicht aus Siliziumnitrid (Si_3N_4) versehen ist. Vor dem Platin-Stromsammeler wird eine Haftschrift aus Titan aufgebracht. Die gesputterte LiCoO_2 -Kathode weist eine Dicke von $0,25\text{ }\mu\text{m}$ sowie eine aktive Fläche von $(50 \dots 100) \times (50 \dots 100)\text{ }\mu\text{m}^2$ auf. Bis auf das Si_3N_4 werden alle Schichten durch RF-Magnetron-Sputtern abgeschieden. Beim Laden der Batterie wandern die Lithium-Ionen durch den LiPON-Elektrolyten zur Nickelanode. An der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt bildet sich daraufhin eine Schicht aus metallischem Lithium, da die Nickelanode ionenblockierend sein soll. Mit diesem Aufbau erreichen West *et al.* eine Kapazität von $40\text{ }\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ bei einem Entladestromdichte von $10\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, was einer Entladerate von ca. $0,25\text{ C}$ entspricht. Trotz einem Zehntel der Entladestromdichte bzw. der Hälfte der C-Rate ist die erreichte Kapazität deutlich geringer als bei Bates *et al.*.

Ein vergleichbarer Ansatz wird von Neudecker *et al.* vorgestellt, jedoch mit einer Kupferschicht auf der Anodenseite [66]. Auch hier entspricht der prinzipielle Batterieaufbau dem in Bild 2.8. Im ersten Ladevorgang wird die Batterie aktiviert, indem sich eine metallische Lithium-Schicht *in situ* während des Ladens an der Grenzfläche zwischen LiPON und Kupfer bildet. Da bei der Batterieherstellung kein metallisches Lithium als Anode aufgebracht wird, wird diese Batterie auch als „Lithium-Free Thin Film Battery“ bezeichnet. Mit diesem Aufbau und einer $1,6\text{ }\mu\text{m}$ dicken LiCoO_2 -Kathode beträgt die Entladekapazität im ersten Zyklus nur noch 55% der Ladekapazität, wenn mit einer Stromdichte von $0,1\text{ mA}/\text{cm}^2$ entladen wird. Dies entspricht dann einer Entladerate von $1,7\text{ C}$, also dem dreifachen der C-Rate von Bates *et al.*. Nach 100 Zyklen können bei gleicher Entladestromstärke nur noch 20% der Ladekapazität aus dem ersten Zyklus erreicht werden. Dieser Kapazitätseinbruch bzw. die Zyklenalterung kann auf erhöhte Lade- bzw. Entladeraten sowie Umwelteinflüsse zurückgeführt werden. Eine deutliche Steigerung der Zyklenstabilität bringt die Passivierung mit Parylene und Titan mit sich. Mit einer $0,8\text{ }\mu\text{m}$ dicken LiCoO_2 -Kathode und einer Entladestromdichte von $1\text{ mA}/\text{cm}^2$, was einer C-Rate von 20 C entspricht, erzielen Neudecker *et al.* dann eine Kapazität von ca. $60\text{ }\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ im ersten Zyklus. Nach 1000 Zyklen können noch 78% der Entladekapazität aus dem ersten Zyklus erreicht werden. Aufgrund der Passivierung resultiert der Kapazitätsverlust nur noch aus der Alterung der Materialien durch mechanische Beanspruchung bei wiederholter Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen.

Die wesentlichen, beobachteten Faktoren, die zu einem Kapazitätseinbruch bei Dünnschichtbatterien führen, sind

- hohe C-Raten: reversibler Kapazitätsverlust aufgrund langsamer Diffusionsprozesse,

- hohe Anzahl Zyklen: irreversibler Kapazitätsverlust aufgrund mechanischer Alterung der aktiven Materialien durch Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen,
- Umwelteinflüsse: irreversibler Kapazitätsverlust durch kalendarische Alterung,

bzw. eine Kombination aus diesen. Durch eine Passivierung lassen sich Umwelteinflüsse mildern bzw. abstellen, die Zyklenalterung lässt sich nicht vermeiden, nur durch angepasste Schichtdicken und C-Raten verringern.

Kommerziell erhältliche Festkörperbatterien

Zweidimensionale Dünnschichtfestkörperbatterien können bereits käuflich erworben werden, z. B. von der Firma Infinite Power Solutions. Im Inset von Bild 2.9 ist das Modell MEC101-7P aus der Serie THINERGY dargestellt, das aus den typischen Elektroden- und Elektrolytmaterialien für zweidimensionale Dünnschichtbatterien hergestellt wird: eine LiCoO_2 -Kathode, einen LiPON-Festkörperelektrolyten sowie eine Anode aus Lithium-Metall. Mit einer Fläche von $2,54 \times 2,54 \text{ cm}^2$ und einer Gesamtdicke von nur 0,17 mm erreicht das abgebildete THINERGY-Modell bei einer Entladerate von 0,5 C eine Kapazität von mindestens 0,7 mAh [68]. Gemäß Datenblatt sollen nach 10000 Zyklen noch 80 % der Anfangskapazität erzielt werden.

2.3.2 3D-Batterien

Im Gegensatz zu bereits kommerziell erhältlichen zweidimensionalen Dünnschichtbatterien sind 3D-Dünnschichtbatterien ausschließlich Gegenstand der Forschung. Die größere Herausforderung stellt hierbei die konforme Abscheidung lithiumhaltiger

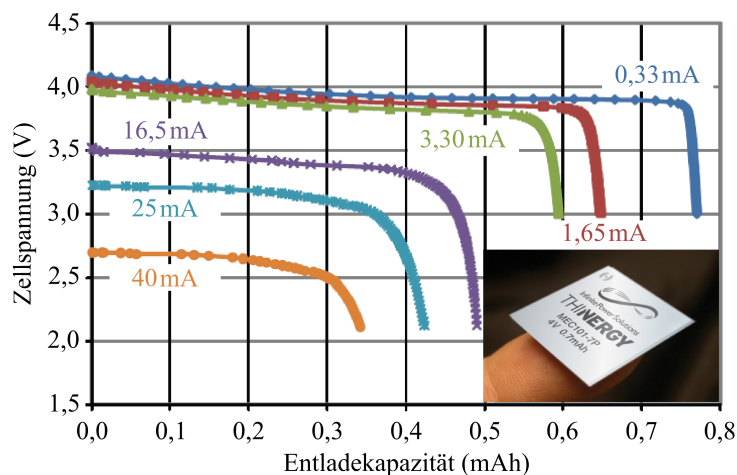


Bild 2.9: Kommerziell erhältliche Dünnschichtfestkörperbatterie THINERGY MEC101-7P von Infinite Power Solutions [68, 69].

Schichten auf dreidimensionalen Strukturen dar. Es gibt bereits einige Ansätze zur Herstellung solcher dreidimensionaler Elektroden, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Diese werden elektrochemisch mit Flüssigelektrolyt und typischerweise gegen eine zweidimensionale Gegenelektrode aus Lithium-Metall charakterisiert. Die Herstellung einer gesamten 3D-Festkörperbatterie dagegen ist bislang noch nicht gelungen. In erster Linie ist dies bisher an der konformen Abscheidung des Festkörperelektrolyten auf dreidimensionalen Strukturen gescheitert.

Die unterschiedlichen Ansätze zur Herstellung dreidimensionaler Dünnschichtbatterien werden für diese Arbeit wie folgt unterteilt:

1. Poröse Elektroden, die ähnlich einem Schwamm aufgebaut sind (Bild 2.10 a)
2. Strukturierte Elektroden, die eine regelmäßige bzw. geordnete Struktur aufweisen und mit weiteren, Aktivmaterialien beschichtet werden (Bild 2.10 b–d)
3. Strukturierte Substrate, die ebenfalls eine regelmäßige bzw. geordnete Struktur aufweisen und mit den aktiven Materialien beschichtet werden (vergleichbar mit Bild 2.10 b–d)
4. Einsatz eines dreidimensional strukturierten Separators, der beidseitig mit den aktiven Materialien versehen wird (Bild 2.10 c–d)

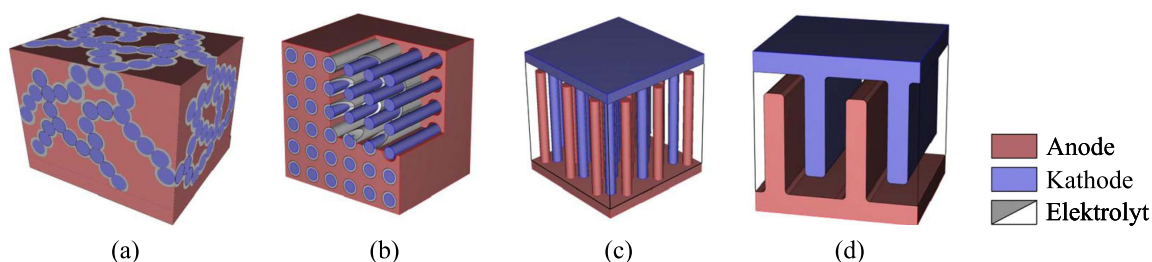


Bild 2.10: Schematische Darstellung unterschiedlicher Ansätze für 3D-Batterien: (a) schwammartige Elektroden und (c)–(d) regelmäßig strukturierte Elektroden [70].

Poröse Elektroden

Poröse Elektroden weisen eine schwammartige Struktur mit unterschiedlich großen Poren auf, die sich durch eine besonders große aktive Oberfläche auszeichnet. Du *et al.* bringen als Anoden dünne Zinnschichten durch stromlose chemische Abscheidung auf Kupferschaum auf, der als Stromsammel­er fungiert [71]. Eine REM-Aufnahme des Kupferschaums ist in Bild 2.11 a dargestellt. Die Anoden werden dann in Flüssigelektrolyt mit LiPF_6 als Leitsalz elektrochemisch gegen Lithium-Metall charakterisiert. Bei Zyklierung mit 0,75 C erreichen die Autoren mit der Zinnschicht auf Kupferschaum nach 40 Zyklen noch ca. 84 % der Anfangskapazität. Mit einer zweidimensionalen Zinnschicht auf Kupferfolie sind es dagegen nur noch ca. 60 %. Dieser Kapazitätseinbruch

wird auf eine Pulverisierung und dadurch Ablösung der Zinnschicht von der Kupferfolie zurückgeführt. In der dreidimensionalen Probe sind nach 40 Zyklen lediglich Risse in der Zinnschicht zu erkennen. Die höhere Zyklenstabilität der 3D-Probe wird auf die größere aktive Oberfläche zurückgeführt. Diese bringt eine niedrigere Flächenstromdichte mit sich, die wiederum zu geringeren Volumenänderungen der Elektroden infolge der Lithiumein- und auslagerung führt. Des Weiteren wirkt der Kupferschaum durch seine mechanische Nachgiebigkeit wie ein Puffer, der innerhalb der Elektrode eine Volumenänderung auffängt.

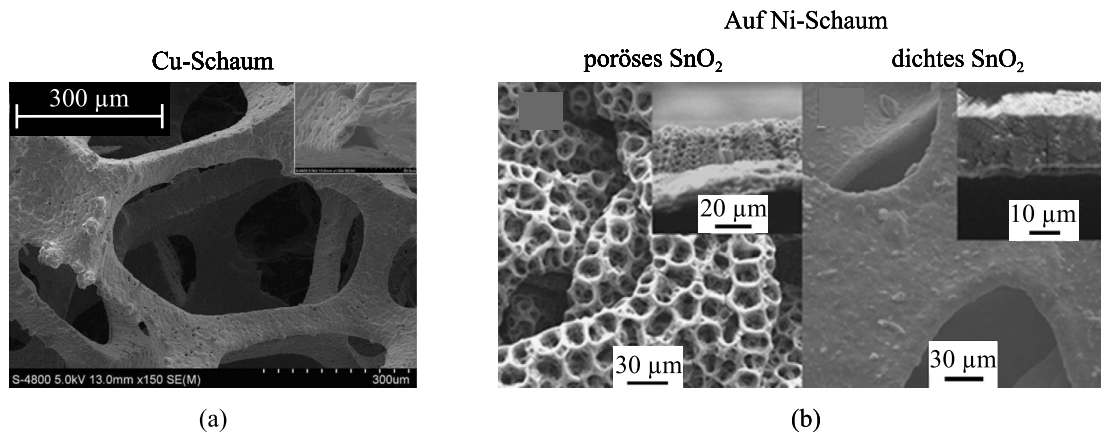


Bild 2.11: Poröse Elektroden mit Metallschaum-Stromsammlern: (a) Struktur des Kupferschaums aus [71], (b) poröse (links) und dichte (rechts) SnO_2 -Schicht auf Nickelschaum aus [72].

Yu *et al.* beschichten Nickelschaum, der als Stromsammler dient, mit porösen bzw. dichten Zinnoxidnanoden (SnO_2) durch elektrostatische Sprühbeschichtung (*Electrostatic Spray Deposition, ESD*) [72]. Die REM-Aufnahmen der porösen und der dichten SnO_2 -Schicht auf dem Nickelschaum sind in Bild 2.11 b abgebildet. Die elektrochemische Charakterisierung dieser porösen Elektroden zeigt ähnliche Ergebnisse wie die zuvor vorgestellten von Du *et al.*. Nach 100 Zyklen, die mit einer C-Rate von 0,5 C durchgeführt wurden, erreicht die dreidimensionale, poröse SnO_2 -Schicht auf Nickelschaum noch 94,8 % der Kapazität aus dem zweiten Zyklus. Bei der dreidimensionalen, dichten SnO_2 -Schicht werden dagegen nach 100 Zyklen nur noch 63,9 % der Kapazität aus dem zweiten Zyklus erzielt und bei einer dichten 2D- SnO_2 -Schicht, die auf einer Nickelfolie aufgebracht wurde, sind es nur noch 55,5 %. Yu *et al.* beziehen die Kapazitäten nach 100 Zyklen auf die Kapazität im zweiten Zyklus, da vor allem die poröse 3D- SnO_2 -Schicht 36,8 % im ersten Zyklus ihrer Kapazität einbüßt. Dies wird auf die Bildung einer Fest-Flüssig-Grenzphase (*Solid Electrolyte Interphase, SEI*) zurückgeführt, die stets zu einem irreversiblen Verlust von Lithium-Ionen führt. Aufgrund der größeren aktiven Oberfläche der porösen 3D- SnO_2 -Probe ist auch die SEI-Schicht größer, was dort auch zum größeren irreversiblen Lithiumverlust führt. In den Folgezyklen

zeichnet sich diese poröse, dreidimensionale SnO_2 -Schicht dennoch durch die höhere Zyklenstabilität aus. Yu *et al.* führen dies wie auch Du *et al.* auf die größere aktive Oberfläche der porösen 3D-Proben zurück.

Strukturierte Elektroden

Neben den porös strukturierten Elektroden aus dem vorangegangenen Abschnitt gibt es Ansätze zur Herstellung von dreidimensionalen Dünnschichtbatterien mit regelmäßig strukturierten Elektroden. Der 3D-Charakter wird dabei durch den Einsatz dieser strukturierten Anoden oder Kathoden erreicht, wobei entweder die Elektrode selbst strukturiert oder diese auf einen strukturierten Stromsammler aufgebracht wird.

Als strukturierte Anoden werden in vielen Arbeitsgruppen Silizium-Nanodrähte (*Silicon Nanowires*, *SiNW*) [73] oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen (*Carbon Nanotubes*, *CNT*) untersucht [74]. Diese können wie die schwammartigen Strukturen des vorangegangenen Abschnitts Volumenänderung durch Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen innerhalb der Elektrode abfangen, so dass makroskopisch betrachtet die Elektrode nur geringe Volumenänderung erfährt. Im Gegensatz zu den SiNWs, die eine allseits Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen erlauben, können die Lithium-Ionen bei CNTs jedoch nur durch die Öffnung des Röhrchens an der Stirnseite hinein- bzw. hinauswandern, da die Seitenwände nicht von Lithium-Ionen durchdrungen werden können. Daher sollten reine CNT-Elektroden nur als zweidimensionale Elektroden, die eine Pufferung von Volumenänderungen ermöglichen, betrachtet werden.

Einen weiteren interessanten Ansatz zur Herstellung dreidimensionaler Anoden stellen die sogenannten Carbon-MEMS (C-MEMS) dar, die von der Gruppe um Madou untersucht werden [75–78]. Dazu wird zunächst auf einem oxidierten Siliziumwafer ganzflächig eine $1,6\text{ }\mu\text{m}$ dicke Photoresistschicht aufgeschleudert. Dieser Aufbau dient als 2D-Referenzprobe. Für die Herstellung von 3D-Proben wird ausgehend von diesem Schichtaufbau eine $150\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht aus dem Photoresist SU-8 aufgeschleudert. Daraus werden lithographisch Säulen mit $20\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser hergestellt (vgl. Bild 2.12). Anschließend werden die Lackschichten bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ in N_2 -Atmosphäre pyrolysiert, d. h. es erfolgt eine Zersetzung des Resists in kleinere Moleküle. REM-Aufnahmen von SU-8-Strukturen vor und nach der Pyrolyse sind in Bild 2.12 dargestellt. Die erzeugten Kohlenstoff-Anoden werden elektrochemisch gegen Lithium-Metall mit Flüssigelektrolyt charakterisiert.

Durch die dreidimensionalen C-MEMS-Strukturen können Wang *et al.* eine um ca. 80 % höhere Kapazität erzielen als im Vergleich zu der ebenfalls pyrolysierten 2D-Probe. Dies wird auf das größere aktive Volumen durch die zusätzlichen, pyrolysierten SU-8-Säulen zurückgeführt. Ein Vergleich zwischen 2D- und 3D-Probe bzgl. der Zyklenstabilität oder der erreichbaren Stromstärke, bei der noch die gesamte Kapazität entladen werden kann, wird nicht durchgeführt.

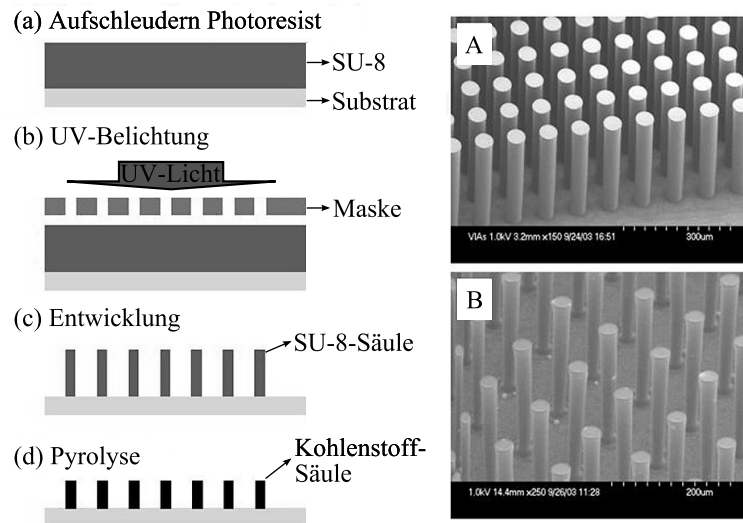


Bild 2.12: Prozessablauf zur Herstellung von C-MEMS sowie REM-Aufnahmen von SU-8-Strukturen (A) vor und (B) nach der Pyrolyse [78].

Perre *et al.* nutzen Kupfersäulen als Stromsammelr, die mittels einer Aluminiumoxidmaske durch galvanische Abscheidung hergestellt werden. Diese Säulen werden anschließend ebenfalls durch Elektrodeposition mit Antimon (Sb) beschichtet, das während eines Temperschriffs mit den Kupfersäulen das Anodenmaterial Cu_2Sb bildet [79, 80]. Es wurde kein Vergleich mit einer zweidimensionalen Probe durchgeführt, so dass keine Aussage über eine Steigerung der Zyklenstabilität der Kapazität getroffen werden kann.

Einen Ansatz mit strukturiertem Stromsammelr verfolgen ebenfalls Jeyaseelan *et al.*, die auf einem Siliziumwafer Nickelsäulen mit einem Aspektverhältnis von $AR = 1,5$ galvanisch abformen [81]. Darauf wird das Anodenmaterial Indiumzinnoxid (*Indium Tin Oxide, ITO*) aufgedampft. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt gegen Lithium-Metall und in einem Flüssigelektrolyten mit LiPF_6 als Leitsalz. Durch die strukturierten Elektroden können Jeyaseelan *et al.* die Kapazität im Vergleich zu einer 2D-Anordnung um den Faktor 2,6 steigern. Allerdings zeigen sowohl die 2D- als auch die 3D-Probe den gleichen prozentualen Kapazitätsabfall um 25 % über acht Zyklen.

Analog zu strukturierten Anoden gibt es auch Ansätze zur Herstellung strukturierter Kathoden bzw. Stromsammelr, auf denen dann das aktive Kathodenmaterial abgeschieden wird. Kohler *et al.* stellen einen Ansatz zur Herstellung strukturierter Kathoden durch Umformung mittels Laserbestrahlung vor [82]. Zunächst wird LiCoO_2 durch RF-Magnetron-Sputtern auf ein Siliziumsubstrat ohne Substratheizung abgeschieden. Anschließend werden die LiCoO_2 -Schichten durch Einwirkung von Laserstrahlung zu kegelförmigen Strukturen umgelagert. Bild 2.13 zeigt die daraus resul-

tierenden LiCoO_2 -Kegel, die zu einer Vergrößerung der aktiven Oberfläche um den Faktor 5–10 führen. Die elektrochemische Charakterisierung wird mit Lithium-Metall als Gegenelektrode und LiPF_6 -Flüssigelektrolyt durchgeführt. Zu Vergleichszwecken werden auch hier 2D-Proben hergestellt. Die Proben werden zunächst mit einer C-Rate von C/20 zyklisiert. Anschließend wird die C-Rate auf C/4 erhöht. Dies führt bei der 2D-Probe zu einem Kapazitätseinbruch um 37 % im Vergleich zur Initialkapazität. Die Kapazität der 3D-Probe hingegen sinkt nur um 15 %. Wird die C-Rate weiter auf 1,25 C erhöht, so reduziert sich die Kapazität der 2D-Probe um 68 % im Vergleich zur Zyklierung mit C/20. Die 3D-Probe hingegen büßt nur 24,5 % ihrer Kapazität ein. Diese Ergebnisse zeigen eine deutliche Steigerung der Zyklenstabilität, insbesondere bei höheren C-Raten, durch die Laserstrukturierung bzw. -umformung der LiCoO_2 -Schichten. Da die LiCoO_2 -Schichten nur umgelagert werden, bleibt die Menge des aktiven Materials und damit auch die Kapazität gleich, was zu einer guten Vergleichbarkeit der zwei- und dreidimensionalen Proben führt. Durch die größere aktive Oberfläche ist bei höherer C-Rate der Kapazitätsverlust geringer, wie auch die Ergebnisse zeigen.

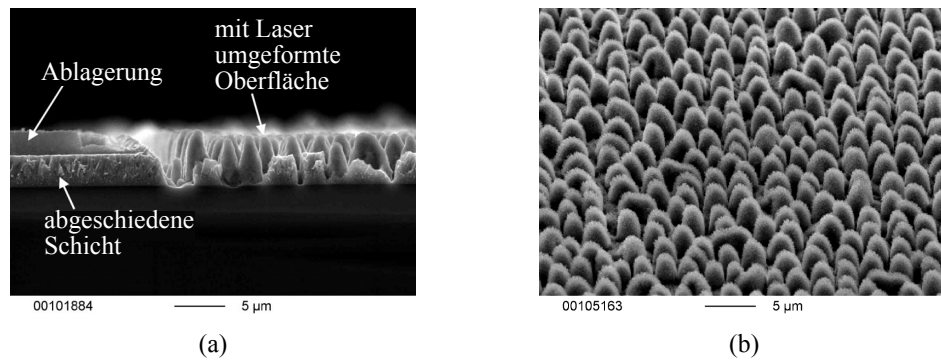


Bild 2.13: REM-Aufnahmen von LiCoO_2 -Schichten, die durch Einwirkung von Laserstrahlung kegelförmige Strukturen bilden: (a) Querschnitt, (b) Draufsicht [82].

Taberna *et al.* stellen durch ein Aluminiumoxidgitter einen strukturierten Stromsammeler aus Kupfer her, auf den sie anschließend galvanisch Eisenoxid (Fe_3O_4) abscheiden [83]. Auf gleichem Wege fertigen Bazin *et al.* einen Stromsammeler aus Kupfersäulen, den sie galvanisch mit Zinn beschichten [84]. Bild 2.14 zeigt Aufnahmen von mit Fe_3O_4 bzw. mit Zinn beschichteten Kupfersäulen. Beide Gruppen fertigen jeweils noch zweidimensionale Vergleichsproben an. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt auch hier mit Lithium-Metall als Gegenelektrode sowie im Flüssigelektrolyten mit LiPF_6 als Leitsalz.

Taberna *et al.* erzielen durch die 3D- Fe_3O_4 -Kathode bei gleicher Entladedauer wie im zweidimensionalen Fall die sechsfache Leistungsdichte der 2D-Probe. Bei einer Entladerate von 8 C können sie noch 80 % der tatsächlichen Gesamtkapazität über 100 Zyklen entladen. Die 2D-Probe weist eine ähnliche Zyklenstabilität bei 8 C auf.

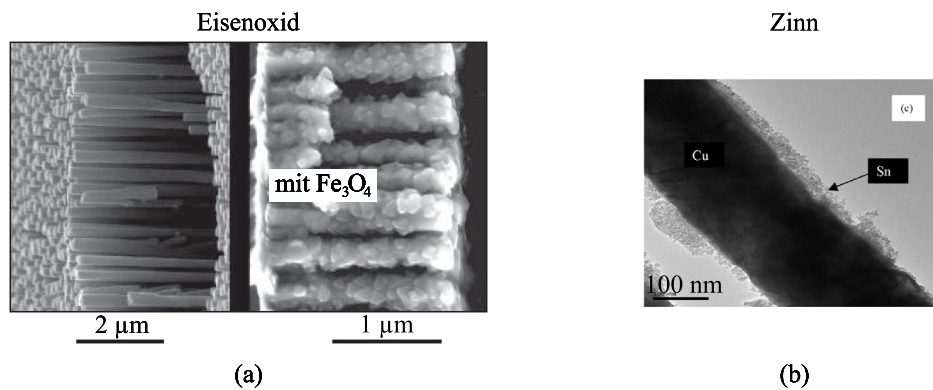


Bild 2.14: (a) REM-Aufnahme von beschichteten Kupfersäulen mit Fe₃O₄ [83] und (b) TEM-Aufnahme einer mit Zinn beschichteten Kupfersäule [84].

Bazin *et al.* erreichen durch den strukturierten Stromsammler die fünffache Kapazität einer 2D-Probe. Sowohl 2D- als auch 3D-Probe weisen nach 500 Zyklen einen vergleichbaren prozentualen Kapazitätsabfall auf. Es werden auch Messungen bei steigender C-Rate durchgeführt. Bezogen auf die Kapazität im ersten Zyklus bricht mit steigender C-Rate die relative Kapazität der 3D-Probe, für die aufgrund ihrer größeren aktiven Oberfläche eine höhere Ratenstabilität zu erwarten ist, stärker ein als bei der 2D-Probe. Die Ursache hierfür wird nicht diskutiert.

Strukturierte Substrate

In dieser Klasse der 3D-Batteriekonzepte wird die dreidimensionale Struktur durch einen vorstrukturierten Siliziumwafer erzielt. In der Literatur werden hierzu zwei verschiedene Ansätze diskutiert, die im Folgenden vorgestellt werden.

Nathan *et al.* ätzen im DRIE-Prozess (vgl. Abschnitt 5.2.1) senkrechte Löcher durch den gesamten Siliziumwafer hindurch [63, 85–89] und scheiden dann sowohl auf der Vorder- wie auch Rückseite des Wafers und auf den Innenwänden der Löcher die einzelnen Schichten der Dünnschichtbatterie ab. Bild 2.15 zeigt das Prinzip. Nach Waferstrukturierung wird zunächst eine Nickel-Schicht als Kathoden-Stromsammler aufgebracht, auf der dann galvanisch eine MoS₂-Kathode abgeschieden wird. Anschließend wird der Wafer mit einem Polymerelektrolyten beschichtet und lithiiertes Graphit aufgebracht, das sowohl als Anode als auch als Stromsammler dient. Mit dem Graphit werden die verbliebenen Löcher vollständig aufgefüllt. Derart strukturierte Substrate führen zu einer Oberflächenvergrößerung um den Faktor 20–30. Dadurch vergrößert sich die Kapazität der Batterie um eben diesen Faktor im Vergleich zu einer analog hergestellten 2D-Probe bei gleicher projizierter Grundfläche. Der prozentuale Kapazitätsabfall über 100 Zyklen ist bei der 2D- und 3D-Probe etwa gleich.

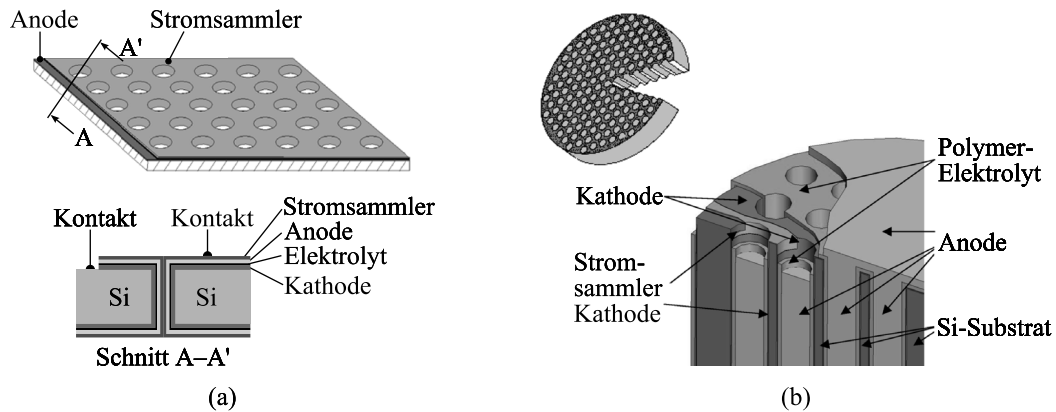


Bild 2.15: Konzept einer 3D-Dünnschichtbatterie mit Durchgangslöchern im Siliziumwafer: (a) Prinzipdarstellung der Durchgangslöcherbeschichtung durch Batteriematerialien, (b) CAD-Zeichnung mit aufgefüllten Durchgangslöchern [88].

Ein weiteres Konzept für eine vollständige dreidimensionale Festkörperbatterie stellen Baggetto und Oudenhoven aus der Gruppe von Notten vor, das die Abscheidung aller Batterieschichten mit guter Schichtdickenhomogenität im CVD-Verfahren auf einem strukturierten Siliziumsubstrat vorsieht (siehe Bild 2.16 a) [2, 14, 90–93]. Dabei ist nach der Substratstrukturierung die Abscheidung einer Diffusionsbarriere vorgesehen, die eine Diffusion von Lithium-Ionen in das Siliziumsubstrat verhindern soll. Danach werden zunächst die Anode, dann der Festkörperelektrolyt und anschließend die Kathode aufgebracht. Die letzte abzuschcheidende Schicht ist der Stromsammel für die Kathode. Als Diffusionsbarriere kommt eine TiN-Schicht zum Einsatz, die durch ALD (*Atomic Layer Deposition*) abgeschieden werden soll. Die Anode besteht aus einer polykristallinen Siliziumschicht, die durch chemische Gasphasenabscheidung bei Niederdruck (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD*) hergestellt wird. Diese beiden Schichten wurden bereits erfolgreich nacheinander auf strukturierten Siliziumwafern abgeschieden. Ebenso die LiCoO_2 -Kathode, die wie die Anode mittels LPCVD abgeschieden wird (vgl. Bild 2.16 b) [63, 94]. Die Abscheidung der Kathode erfolgte bisher nur auf einem separaten Substrat. Die elektrochemische Funktionalität dieser LPCVD- LiCoO_2 -Schicht konnte bisher nur auf zweidimensionalen, planaren Substraten gezeigt werden. Eine komplette 3D-Dünnschicht-Festkörperbatterie konnte noch nicht hergestellt werden, da bisher kein Festkörperelektrolyt, der sich in einem CVD-Prozess abscheiden lässt, verfügbar ist.

Strukturierter Separator

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Konzepten, bei denen die 3D-Struktur entweder über eine strukturierte Elektrode oder ein strukturiertes Substrat erzeugt wurde, beruht das Konzept von Ripenbein *et al.* auf einem dreidimensional strukturierten,

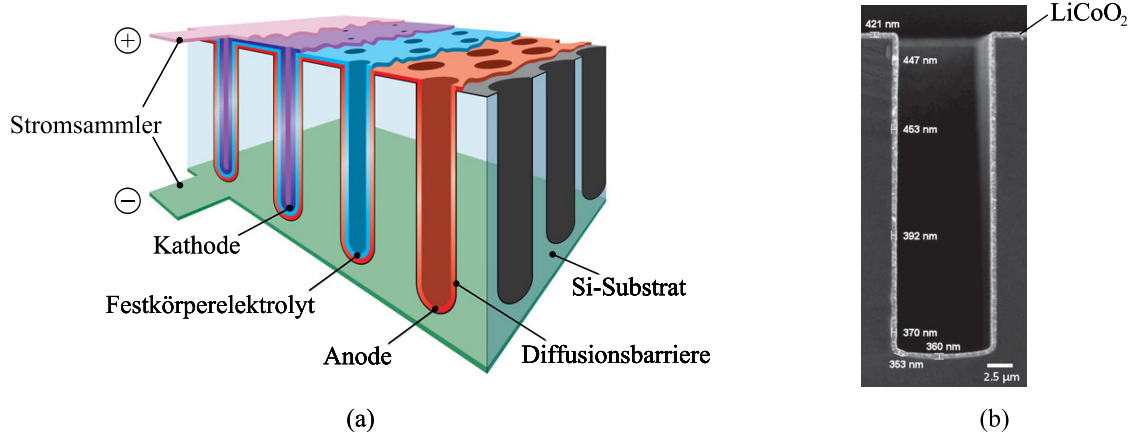


Bild 2.16: (a) Konzept einer 3D-Dünnschicht-Festkörperbatterie auf einem strukturierten Siliziumsubstrat [90], (b) 0,4 µm dicke LiCoO_2 -Schicht, abgeschieden im LPCVD-Verfahren in einem Graben mit einem Aspektverhältnis $AR = 3 : 1$ [63].

porösen Separator (siehe Bild 2.17 a) [95]. Es sieht vor, dass der poröse Separator mit Flüssigelektrolyt getränkt wird und anschließend die Löcher auf der einen Seite mit dem Kathodenmaterial und auf der Gegenseite mit dem Anodenmaterial aufgefüllt werden. Zur Untersuchung der Funktionstüchtigkeit eines solchen Aufbaus wird ein Siliziumwafer im DRIE-Prozess beidseitig mit interdigitalen Strukturen versehen. Der resultierende mäandrierende Querschnitt des Separators ist in Bild 2.17 b abgebildet. Diese Siliziummembran wird dann elektrochemisch mit Flusssäure porosifiziert und im Anschluss oxidiert, um einen elektrischen Kurzschluss zwischen den Elektroden zu vermeiden. Im Gegensatz zum reinen Konzept, das das beidseitige Auffüllen der Löcher im Separator mit Elektrodenmaterial vorsieht, wird für die Experimente der poröse Separator im Vakuum mit Flüssigelektrolyt mit LiPF_6 als Leitsalz versehen, so dass auch die geätzten Löcher komplett mit Elektrolyt gefüllt sind. Auf der einen Seite des Separators wird danach zweidimensional das Kathodenmaterial Molybdänoxysulfid (MoO_xS_y) und auf der Gegenseite eine Lithium-Metallfolie als Anode aufgebracht. Für die Experimente ragen demnach die Elektroden nicht in die Löcher hinein, so dass es sich tatsächlich um eine 2D- und nicht um eine 3D-Batterie handelt. Diese Zellen werden in einer Knopfzelle elektrochemisch charakterisiert. Zu Vergleichszwecken wird ein weiterer zweidimensionaler Aufbau mit einer durchschlagfesten Folie als Separator hergestellt. Die erreichbare Kapazität der Zelle mit poröser Siliziummembran als Separator ist geringer als bei der Zelle mit einem Celgard-Separator. Ripenbein *et al.* führen dies auf die höhere Überspannung an der Kathode beim Laden und Entladen zurück. Demnach zeigt der poröse Separator für den zweidimensionalen Fall keine Steigerung im Vergleich zu einem herkömmlichen Separator. Eine Aussage, ob der poröse Separator bei einer 3D-Batterie – wenn die Löcher mit Elektrodenmaterial gefüllt werden – eine Steigerung bringt, kann nicht getroffen werden.

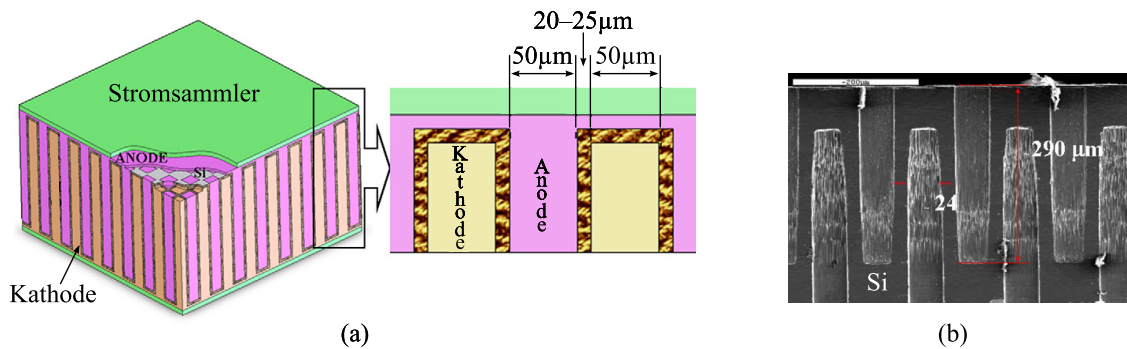


Bild 2.17: (a) Konzept einer 3D-Dünnschichtbatterie mit strukturierter, poröser Siliziummembran als Separator [95], (b) REM-Aufnahme der mäanderförmigen Siliziummembran vor Porosifizieren [89].

2.3.3 Zusammenfassung

Wie aus dem Stand der Technik hervorgeht, sind zweidimensionale Dünnschichtbatterien schon weitgehend erforscht und es können sehr gute Ergebnisse bis hin zur theoretischen Kapazität von LiCoO_2 erzielt werden. Des Weiteren sind 2D-Dünnschichtbatterien bereits kommerziell verfügbar. Bei einer angenommenen Grundfläche eines Siliziumchips von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ist die Dünnschichtbatterie von Infinite Power Solutions um den Faktor 25 größer als der Chip. Der einzige Vorteil der Modellserie THINERGY ist ihre sehr geringe Dicke, die nur ein Viertel der Dicke eines Siliziumwafers mit einer typischen Dicke von 675 µm (bei 100 mm Durchmesser) beträgt. Skaliert man die Kapazität von 700 µAh auf eine $5 \times 5 \text{ mm}^2$ große Fläche herunter ohne die Schichtdicken zu verändern, so ergibt sich nur noch eine Kapazität von 28 µAh . Diese geringe Kapazität pro Grundfläche veranschaulicht den Antrieb, bei Batterien in die dritte Dimension zu gehen. Bei einer Oberflächenvergrößerung um einen Faktor größer als Zehn ließe sich nämlich bei gleicher projizierter Grundfläche die Kapazität mehr als verzehnfachen.

Aus den vorangegangenen Abschnitten geht hervor, dass es viele interessante Ansätze zur Herstellung dreidimensionaler Dünnschichtbatterien gibt. Jedoch ist es bislang nicht gelungen, eine vollständige 3D-Festkörperbatterie herzustellen. Im Wesentlichen liegt der Grund hierfür in der Abscheidung eines Festkörperelektrolyten. Von den vorgestellten Ansätzen eignet sich für eine Integration auf der Rückseite eines MEMS- oder ASIC-Chips nur das Konzept der Forschungsgruppe von Notten aus Bild 2.16. Das Konzept von Nathan *et al.* aus Bild 2.15 ist ungeeignet, da der Siliziumwafer perforiert wird. Im Hinblick auf die Integration ist auch das Konzept von Kohler *et al.* aus Bild 2.13 denkbar. Jedoch können damit nicht annähernd so große Aspektverhältnisse wie mit dem Konzept von Baggetto und Oudenhoven aus der Gruppen von Notten erzielt und somit auch keine vergleichbaren Kapazitätssteigerungen bei

gleich bleibender projizierter Grundfläche erreicht werden. Die weiteren vorgestellten Ansätze mit porösen Elektroden oder strukturierten Stromsammlern können nicht auf der Rückseite eines Siliziumchips integriert werden. Solche Batterien müssten separat vom MEMS- oder ASIC-Chip hergestellt und anschließend mit dem Chip zusammen in einem gemeinsamen Package aufgebaut werden. Da der Ansatz von Bagetto und Oudenhoven am vielversprechendsten ist, wird dieser auch in dieser Arbeit mit dem Schwerpunkt dreidimensionaler Kathodenschichten verfolgt.

3 Grundlagen zur Herstellung und Analyse von dünnen Schichten

Die wesentlichen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zur Herstellung dünner Schichten sowie der eingesetzten Methoden der chemischen und strukturellen Materialanalytik werden in diesem Kapitel erläutert. Im ersten Teil werden die Verfahren der Schichtaufbringung vorgestellt, im zweiten Teil werden dann die Analytikmethoden beschrieben, die später für die Charakterisierung der prozessierten Dünnschichten benötigt werden.

3.1 Herstellung dünner Schichten

Dünne Schichten werden in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) erzeugt: Metalle werden durch Gleichstrom- und Materialien mit schlechter elektrischer Leitfähigkeit durch Wechselstrom-Sputtern abgeschieden. Siliziumoxid wird durch thermische Oxidation von Silizium erzeugt. Diese drei Verfahren werden im Folgenden vorgestellt.

3.1.1 Sputtern

Das Sputtern – auch Kathodenzerstäuben – ist ein gängiges Verfahren der Mikrosystemtechnik zur Abscheidung dünner Schichten aus der physikalischen Gasphase (*Physical Vapor Deposition, PVD*). Dabei kondensiert auf dem zu beschichtenden Substrat ein Dampf aus Teilchen des abzuscheidenden Materials. Generell lässt sich der Sputterprozess in drei Phasen gliedern:

1. Teilchenerzeugung
2. Transport der Teilchen zum Substrat
3. Kondensation der Teilchen auf dem Substrat.

Durch Anlegen einer Gleich- oder einer hochfrequenten Wechselspannung wird in einer mit Prozessgas gefüllten Vakuumkammer eine Glimmentladung gezündet. Dabei entsteht ein Plasma aus Elektronen und Ionen des Prozessgases. Die Ionen werden zum Target, das auf Kathodenpotential liegt, beschleunigt und schlagen dort Atome aus

der Oberfläche heraus. Die herausgeschlagenen Targetteilchen bewegen sich nun mit hoher kinetischer Energie zur Anode, auf der die zu beschichtenden Substrate liegen. Durch Stoßprozesse im Plasma werden die Teilchen gestreut, was zu einer gesteigerten Kantenbedeckung, aber auch zur Reduzierung ihrer kinetischen Energie führt. Die verbleibende Energie ist dennoch sehr hoch, so dass gesputterte Schichten eine gute Haftfestigkeit aufweisen [96–98].

Durch Sputtern können nahezu beliebige Materialzusammensetzungen von Metallen über Legierungen und nichtleitenden Materialien bis hin zu Kompositmaterialien abgeschieden werden. Dabei wird typischerweise Argon als inertes Prozessgas verwendet, dass nur das Material aus dem Target herauslöst. Werden weitere, reaktive Gase, wie Sauerstoff oder Stickstoff, der Sputteratmosphäre zugeführt, reagieren diese mit den aus dem Target herausgelösten Teilchen. Die dadurch entstandenen Verbindungen scheiden sich auf dem Substrat ab. Der zum Sputtern benötigte Druck in der Kammer liegt im Bereich 10^{-3} bis 10^{-1} mbar.

DC-Sputtern

Wird zum Zünden der Glimmentladung eine Gleichspannung zwischen Kathode (Target) und Anode (Substrat) angelegt, so wird dies als DC-Sputtern bezeichnet. Ein schematischer Aufbau einer DC-Sputterkammer ist in Bild 3.1 dargestellt. Das DC-Sputtern eignet sich nur für leitfähige Targetmaterialien, wie Metalle (z. B. Al, Cu, Ti) und einige Halbleiter (bspw. Si).

In dieser Arbeit wird für die DC-Sputterabscheidung der Anlagentyp Leybold Z590 verwendet.

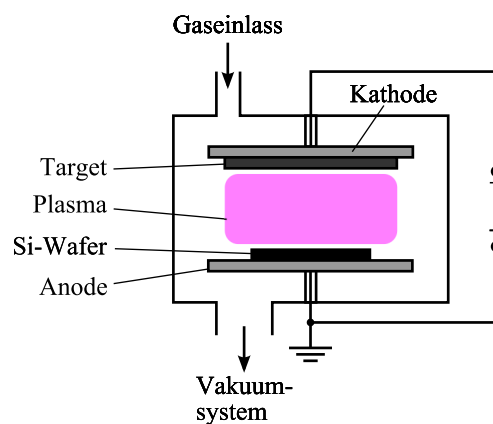


Bild 3.1: Schematischer Aufbau einer DC-Sputteranlage basierend auf [96].

RF-Magnetron-Sputtern

Eine weitere Variante des Sputterns stellt das RF-Magnetron-Sputtern dar, bei dem zwischen Kathode (Target) und Anode (Substrat) eine hochfrequente Wechselspannung angelegt wird (13,56 MHz). Im Gegensatz zum DC-Sputtern können mit diesem Verfahren auch nichtleitende Schichten abgeschieden werden. Durch die hochfrequente Anregung der Gasentladung werden Aufladungseffekte bei nichtleitenden Targetmaterialien vermieden. Stattdessen laden sich sowohl Kathode (mit nichtleitendem Target) als auch Anode aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit von Elektronen und Gasionen negativ auf, wenn der äußere Gleichstromkreis durch einen Kondensator unterbrochen ist.

Beim RF-Magnetron-Sputtern befinden sich zusätzlich über der Kathode Permanentmagnete, deren statisches Magnetfeld durch das Targetmaterial hindurchgreift und die Ionen- und Elektronenbahn auf eine Zykloidenbahn ablenkt. Da die Ladungsträger nun unmittelbar vor der Targetoberfläche kreisen, verlängert sich ihr Weg und es kommt zu mehr Stößen pro Elektron. Dabei ist die Elektronendichte dort am höchsten, wo das Magnetfeld parallel zur Targetoberfläche ist. In diesem Bereich ist deshalb auch die Ionendichte am größten, wodurch die Zahl der Stöße zwischen Ionen und Target dort steigt. Dies führt zu einem ungleichmäßigen Abtrag des Targets in Form von Erosionsgräben [97, 98]. Bild 3.2 zeigt den schematischen Aufbau einer RF-Magnetron-Sputteranlage.

Zum RF-Magnetron-Sputtern wird in dieser Arbeit eine Anlage des Typs von Ardenne CS 730S verwendet.

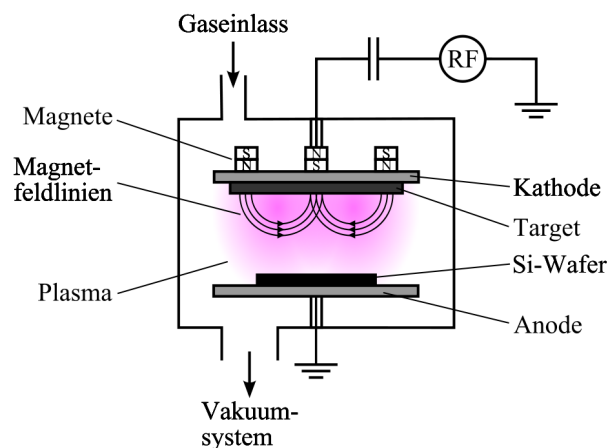


Bild 3.2: Prinzip einer RF-Magnetron-Sputteranlage basierend auf [96].

3.1.2 Thermische Oxidation

Die thermische Oxidation von Silizium ist einer der wichtigsten Standardprozesse der Mikrosystemtechnik. Das hochreine Eigenoxid findet vielseitig Anwendung, u. a. als Isolations- oder Maskierungsschicht. Die Oxidation wird bei Atmosphärendruck in einem Rohofen bei 900 bis 1200°C in oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Dabei reagiert die heiße Siliziumoberfläche mit der oxidierenden Atmosphäre und bildet dadurch die SiO_2 -Schicht. Man unterscheidet folgende Oxidationsverfahren:

- Trockene Oxidation: $\text{Si} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2$
- Feuchte Oxidation: $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$

Die Oxidation findet jeweils an der Si/SiO_2 -Grenzschicht statt, so dass das oxidierende Gas durch die bereits entstandene SiO_2 -Schicht bis zur Grenzschicht diffundieren muss. Mit steigender Dicke verläuft daher die Reaktion immer langsamer, was die mögliche Schichtdicke begrenzt. Die Wachstumsrate der SiO_2 -Schicht ist bei feuchter Oxidation deutlich größer als bei trockener Oxidation, da Oxidschichten, die durch feuchte Oxidation entstanden sind, eine geringe Dichte aufweisen und somit die reaktive Spezies schneller zur Grenzschicht gelangt. Jedoch zeichnen sich durch trockene Oxidation hergestellte Schichten aufgrund ihrer höheren Dichte durch eine bessere Qualität aus.

Durch die Reaktion des Siliziums mit der oxidierenden Atmosphäre wird ein Teil des Siliziumsubstrats umgewandelt: Für die Bildung einer SiO_2 -Schicht der Dicke d_{Ox} werden $0,44 d_{\text{Ox}}$ des Siliziums in SiO_2 umgewandelt. Durch die Verbindung der Siliziumatome mit jeweils zwei Sauerstoffatomen expandiert das Volumen auch nach oben. Bild 3.3 zeigt schematisch das Wachstum einer SiO_2 -Schicht auf einem Siliziumsubstrat. Die ursprüngliche Oberfläche des Siliziums ist durch eine Strichlinie dargestellt [96, 97, 99, 100].

Aufgrund der Zieldicken im Bereich einiger Mikrometer wird in dieser Arbeit die SiO_2 -Schicht durch feuchte Oxidation erzeugt.

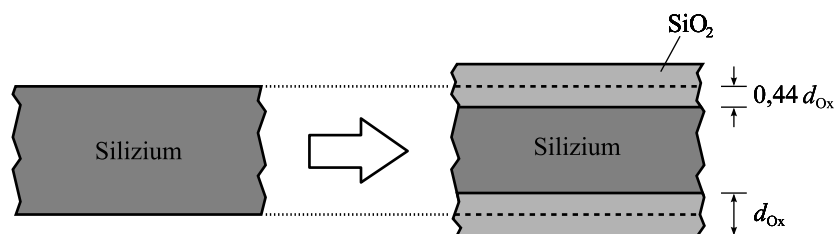


Bild 3.3: Schema der thermischen Oxidation von Silizium. Die ursprünglichen Oberflächen des Siliziums sind durch Strichlinien gekennzeichnet.

3.2 Methoden der Materialanalytik

Bei der Materialcharakterisierung werden jeweils zwei unterschiedliche Verfahren der chemischen bzw. strukturellen Analytik zur Absicherung der Ergebnisse eingesetzt. Für die chemische Charakterisierung der lithiumhaltigen Schichten wird die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie als oberflächensensitive Methode verwendet. Ergänzend dazu wird das gesamte Volumen der hergestellten Schichten mittels optischer Emissionsspektrometrie in einem induktiv gekoppelten Plasma untersucht. Für die strukturelle Analyse dieser Schichten wird Röntgenbeugung und als ergänzende Methode die Raman-Spektroskopie verwendet. Diese vier Methoden werden in den folgenden Abschnitten kurz erläutert.

3.2.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) ist eine sehr verbreitete, zerstörungsfreie Methode der Oberflächenanalytik von Festkörpern. Mit ihr lassen sich neben der Elementzusammensetzung auch die chemischen Bindungszustände bestimmen.

Bei der Oberflächenanalyse mittels XPS wird die Probe im Ultrahochvakuum mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die aufgrund des äußeren photoelektrischen Effekts emittierten Photoelektronen werden bezüglich ihrer kinetischen Energie analysiert. Aufgrund der sehr geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper stammen die detektierten Photoelektronen nur aus den obersten Atomlagen, d. h. die Informationstiefe von XPS liegt im Bereich weniger Nanometer.

Die im Spektrometer gemessene kinetische Energie E_{kin} der emittierten Photoelektronen ist gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi_{\text{S}} \quad (3.1)$$

Dabei ist $h\nu$ die Energie des einstrahlenden Photons, die durch die Röntgenquelle vorgegeben ist. E_{B} ist die Bindungsenergie des Photoelektrons und Φ_{S} die Austrittsarbeit des Spektrometers [101–103]. In Bild 3.4 sind das physikalische Prinzip der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie sowie der Aufbau eines Spektrometers schematisch dargestellt.

Für jedes chemische Element existiert ein charakteristisches Spektrum. Nur Wasserstoff und Helium können aufgrund ihres geringen Wirkungsquerschnitts nicht detektiert werden. Die Peaks im XPS-Spektrum werden im Allgemeinen durch

- die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$,

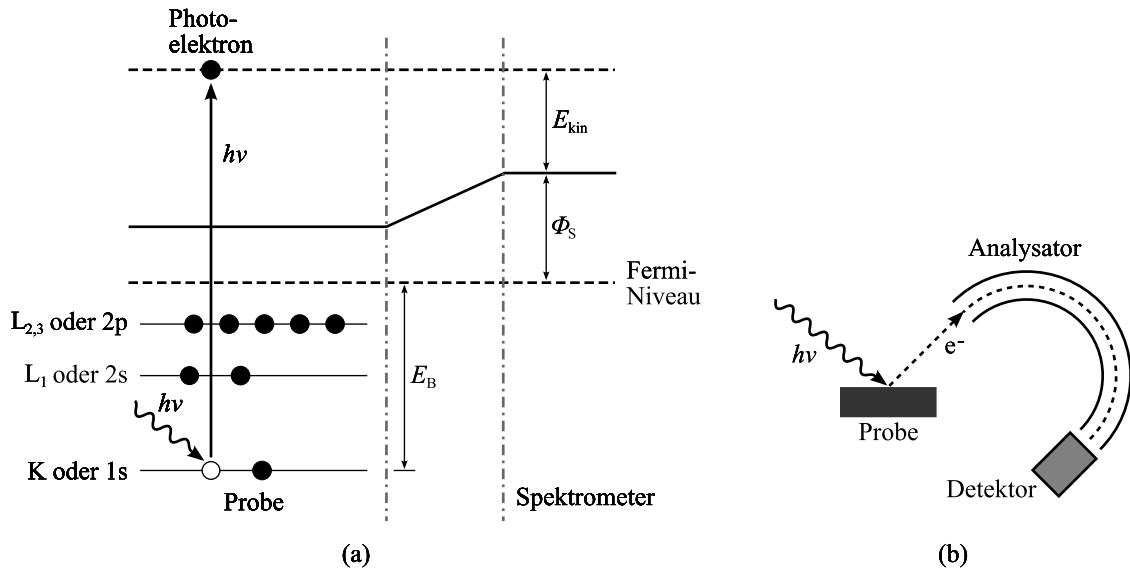


Bild 3.4: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie: (a) Physikalisches Prinzip im Energiediagramm, (b) schematischer Aufbau eines Spektrometers (nach [104]).

- die Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, 3$ bzw. s, p, d, f,
- die Magnetquantenzahl $m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, +(l-1), +l$ zur Unterscheidung der Orbitale in einer Unterschale sowie
- die Spinquantenzahl $j = \pm 1/2$ (für $l = 1, 2$ oder 3)

beschrieben (z. B. $\text{Co}2p_{3/2}$) [105]. Eine quantitative Aussage über die Menge der jeweils enthaltenen Elemente kann über die Fläche unter den Peaks getroffen werden. Die Lage der Peaks beschreibt die Bindungsenergie der Photoelektronen und ist abhängig vom Element und seinem jeweiligen chemischen Bindungszustand.

In Bild 3.5 sind zwei Beispiel-Detailspektren von Lithium und Cobalt dargestellt, wie sie für eine stöchiometrische LiCoO_2 -Probe charakteristisch sind. Nach Herstellung dieser Probe wird die XPS-Messung *in situ*, d. h. ohne Vakuumbruch, am Fachgebiet Oberflächenforschung der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Die Lage des Lithiumpeaks ist charakteristisch für interkaliertes Lithium, d. h. für Lithium-Ionen, die zwischen den Sauerstoff- und Cobalt-Atomlagen in der LiCoO_2 -Schichtstruktur sitzen. Im Detailspektrum des Cobalts ist der $\text{Co}2p_{3/2}$ -Peak dargestellt, dessen Lage sowie die Lage seines Satelliten Aufschluss über den Oxidationszustand des Cobalts geben. Bei stöchiometrischem LiCoO_2 ist Cobalt dreifach oxidiert (Co^{3+}), was in dem vorliegenden Spektrum gemäß Literatur aus einem Abstand von ca. 9 eV zwischen Cobaltpeak und seinem Satelliten hervorgeht [106, 107]. Unter Berücksichtigung des entsprechenden $\text{O}1s$ -Peaks ergibt die Berechnung der Fläche unter

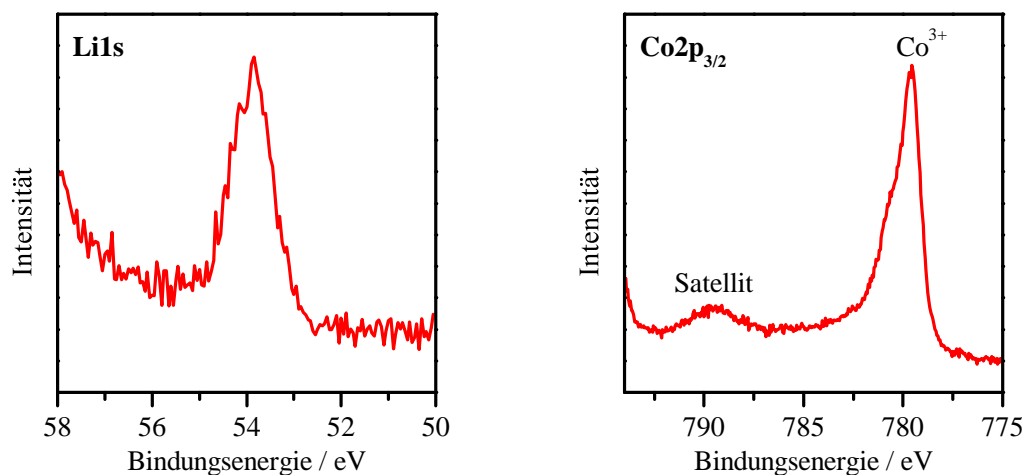


Bild 3.5: XPS-Detailspektren von Lithium und Cobalt einer *in situ* gemessenen LiCoO_2 -Probe.

dem Lithium- und Cobaltpeak eine atomare Konzentration von 25,02 at.-% für Lithium und 25,20 at.-% für Cobalt. Demnach ist der Anteil an Lithium und Cobalt in der analysierten LiCoO_2 -Schicht gleich groß, wie es für stöchiometrisches LiCoO_2 gemäß seiner chemischen Zusammensetzung auch zu erwarten ist.

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wird in dieser Arbeit mit dem Spektrometer Quanterra SXM von PHI durchgeführt. Als Röntgenstrahlung wird $\text{Al K}\alpha$ mit 1486,6 eV eingesetzt. Für die Auswertung der Messdaten werden alle Detailspektren derart verschoben, dass der C1s -Peak des Kohlenstoffs, der auf organische Verunreinigungen der Oberfläche zurückgeführt wird, bei 284,8 eV liegt. Die Verunreinigung der Probenoberfläche resultiert aus dem Kontakt mit der Umgebungsluft.

3.2.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES*) wird, wie eingangs erwähnt, als ergänzende Methode zu XPS eingesetzt. Wie aus der Bezeichnung hervorgeht, basiert diese Methode auf einem Argon-Plasma, bei dem die Energieübertragung zur Aufrechterhaltung des Plasmas induktiv erfolgt. In diesem Plasma wird die zu analysierende Probe vollständig in Atome und Ionen zersetzt, die durch das Plasma zur Emission elektromagnetischer Strahlung angeregt werden, welche Rückschlüsse auf das Probenmaterial ermöglicht.

Die Präparation der zu analysierenden Probe erfolgt in dieser Arbeit zunächst durch Auflösen der Probe in Königswasser und Flusssäure und anschließendem Zerstäuben zur Erzeugung sehr kleiner Tröpfchen. Diese werden dann durch einen Argon-

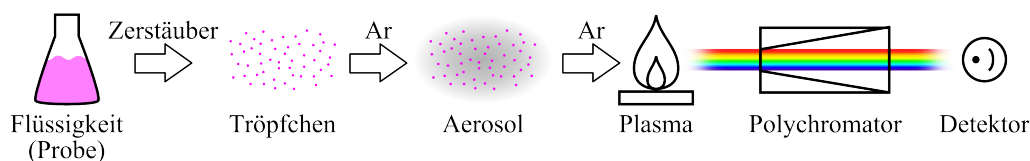


Bild 3.6: Schematischer Ablauf der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.

Trärgasstrom ins Plasma eingetragen. Bild 3.6 zeigt das Prinzip der optischen Emissionsspektrometrie.

Das emittierte Spektrum ist charakteristisch für die chemische Zusammensetzung der Probe und liegt typischerweise im ultravioletten und sichtbaren Bereich. Hierbei handelt es sich um diskrete Emissionslinien, die zur Auswertung durch eine entsprechende wellenlängendispersive Optik aufgetrennt werden. Die resultierenden Peaks bzw. Linien dienen dann der Auswertung. Für eine qualitative Aussage genügt es, die entsprechenden Wellenlängen des Elements von Interesse auszuwerten bzw. die auftretenden Wellenlängen zur Identifikation des Elements zu nutzen. Um sicherzustellen, dass es sich tatsächlich um das entsprechende Element handelt, sollten wenigstens drei Spektrallinien ausgewertet werden. Zur quantitativen Auswertung dient die Fläche unter den Peaks als Maß für die jeweilige Elementkonzentration. Zur Kalibrierung der Messeinheit werden zertifizierte Standards der jeweiligen Elemente unter gleichen Bedingungen gemessen. Die resultierende Kalibriergerade gibt den Zusammenhang zwischen Peakfläche und Massenkonzentration an und kann dann zur Bestimmung der Stoffmenge der Elemente von Interesse herangezogen werden. Dabei wird die Peakfläche des jeweiligen Elements A_i ermittelt und aus der Kalibriergeraden die entsprechende Massenkonzentration β_i (in g/l) abgelesen. Die Stoffmenge n_i in mol ergibt sich dann nach Gleichung 3.2 zu

$$n_i = \beta_i \cdot V \cdot \frac{1}{M_i} \quad (3.2)$$

Hier ist V das analysierte Gesamtvolumen (in l) und M_i die molare Masse (in g/mol) des entsprechenden Elements i . Da die Probe durch das Plasma vollständig zerstört wird, ist das Messergebnis in der Regel unabhängig von chemischen Bindungszuständen [108, 109].

Eine Kalibriergerade für einen Cobalt-Standard aus der vorliegenden Arbeit ist in Bild 3.7 dargestellt. Beträgt z. B. die Fläche unter dem ermittelten Cobaltpeak $A_{Co} = 4 \cdot 10^4$ cps (*counts per second*), so ergibt sich daraus eine Massenkonzentration von $\beta_{Co} = 2$ mg/l. Mit Gleichung 3.2 wird daraus dann die Stoffmenge für Cobalt $n_{Co} = 8,84 \cdot 10^{-7}$ mol für ein Volumen von $V = 25$ ml berechnet.

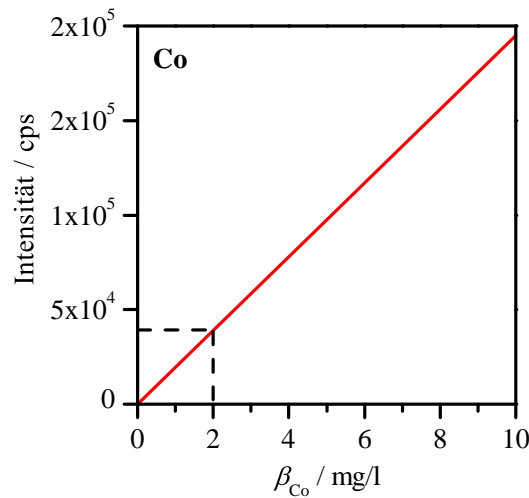


Bild 3.7: Kalibriergerade für Cobalt (cps: *counts per second*, Zählimpulse pro Sekunde).

In der vorliegenden Arbeit werden die Messungen mit dem ICP Spektrometer Optima 3300 DV von Perkin Elmer durchgeführt. Die zu charakterisierenden Schichten werden mit Flusssäure und Königswasser vom Substrat abgelöst. Diese Lösung wird dann mit deionisiertem Wasser bis auf ein definiertes Volumen von $V = 25 \text{ ml}$ aufgefüllt.

3.2.3 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (*X-Ray Diffraction, XRD*) ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung der Kristallstruktur, d. h. der Anordnung der Atome in einem Material, sowie zur Untersuchung von Abweichungen vom idealen Zustand der Kristallstruktur. Die Wellenlänge der hierbei eingesetzten Röntgenstrahlung liegt im Bereich 10 pm bis 10 nm und damit in der Größenordnung der Atomabstände im Kristall. Durch Eintreffen von Röntgenstrahlung auf ein Kristallgitter kommt es zu Beugungserscheinungen, d. h. zu einer Ablenkung der Strahlungsrichtung, bei der das Kristallgitter als Beugungsgitter wirkt. Aus diesen Beugungserscheinungen lassen sich Rückschlüsse auf die Kristallstruktur oder auf Verspannungen in der Schicht ziehen. Treten Reflexe auf, so ist die Probe kristallin. Die aufgenommenen Diffraktogramme werden hinsichtlich Intensität, Lage, Zahl und Form der Reflexe ausgewertet und daraus die kristalline Phase sowie die Kristallstruktur bestimmt. Jedem dieser Reflexe kann eine Netzebenenschar $\{h \ k \ l\}$ zugeordnet werden. Treten keine Reflexe auf, so existieren innerhalb des Eindringbereichs der Röntgenstrahlung keine beugenden Ebenen. Die untersuchte Probe ist dann röntgenamorph. Solange in den Diffraktogrammen Reflexe des verwendeten Substrats erscheinen, ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung größer als die untersuchten Schichtdicken. Eine Eigenschaft von dünnen Schichten, wie sie auch in dieser Arbeit hergestellt werden, ist, dass sie oft eine starke Texturierung aufweisen, d. h. die

Körner weisen eine Vorzugsorientierung auf [103, 110]. Deshalb können im entsprechenden Diffraktogramm dann nur wenige Beugungsreflexe beobachtet werden, was die Auswertung erschwert.

Die Röntgenstrahlung wird an einzelnen Atomen von Netzebenen gebeugt, die parallel zur Oberfläche liegen. Dabei sind Ein- und Ausfallswinkel gemäß des Reflexionsgesetzes gleich. Die reflektierten Strahlen interferieren entweder konstruktiv, d. h. der reflektierte Strahl wird verstärkt, oder destruktiv, d. h. der reflektierte Strahl wird ausgelöscht oder zumindest abgeschwächt. Der Zusammenhang zwischen Netzebenenabstand d_{hkl} , der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ sowie dem Winkel zwischen einfallender bzw. ausfallender Strahlung und der Netzebene θ_{hkl} bei konstruktiver Interferenz wird durch die BRAGG-Gleichung beschrieben:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (3.3)$$

Dabei ist n die Reflexionsordnung. Eine schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen ist in Bild 3.8 a dargestellt.

In dieser Arbeit werden die Beugungsexperimente an einem Bruker AXS D8 Advance Diffraktometer in BRAGG-BRENTANO-Anordnung mit Cu $K\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 0,154 nm durchgeführt. Die zu untersuchende Materialprobe wird von einer Röntgenquelle bestrahlt und ein Detektor erfasst die reflektierte Strahlung. Detektor und Strahlenquelle bewegen sich dabei auf einer Kreisbahn (Goniometerkreis, vgl. Bild 3.8 b). In dieser Arbeit wird ein Winkelbereich von $2\theta = 5 \dots 85^\circ$ (doppelter Beugungswinkel) abgefahren. Die Experimente werden bei Raumtemperatur und an Luft durchgeführt.

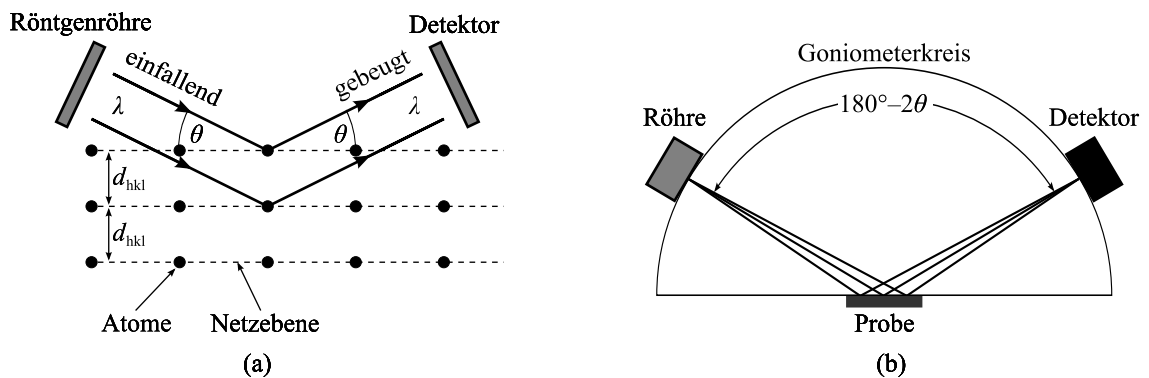


Bild 3.8: Schematische Darstellung (a) des Prinzips der Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen und (b) der BRAGG-BRENTANO-Anordnung von Röntgenquelle, Detektor und Probe zur Durchführung der Beugungsexperimente (nach [110]).

Zur Auswertung der ermittelten Diffraktogramme werden Referenzdiffraktogramme für LiCoO_2 aus der Datenbank der Auswertesoftware EVA von Bruker AXS herangezogen. Diese geben die Lage der Reflexe einer idealen Probe vor. Da aufgrund von Verspannungen in den hergestellten Dünnschichten die Beugungspeaks zu höheren oder niedrigeren Beugungswinkeln verschoben sein können, werden zur Annäherung der Peaklage die Referenzdiffraktogramme verschoben und somit die detektierten Peaks zugeordnet.

Ein Diffraktogramm einer typischen LiCoO_2 -Schicht aus dieser Arbeit ist in Bild 3.9 dargestellt. Unter Zuhilfenahme der Referenzdiffraktogramme wird aus der Lage der Reflexe jeweils die Ebene bestimmt, die bei einem bestimmten Beugungswinkel die Röntgenstrahlung reflektiert. Die geringe Anzahl an detektierten Reflexen ist ein Anzeichen für eine stark texturierte Schicht, die in Bild 3.9 eine (003)-Vorzugsorientierung aufweist.

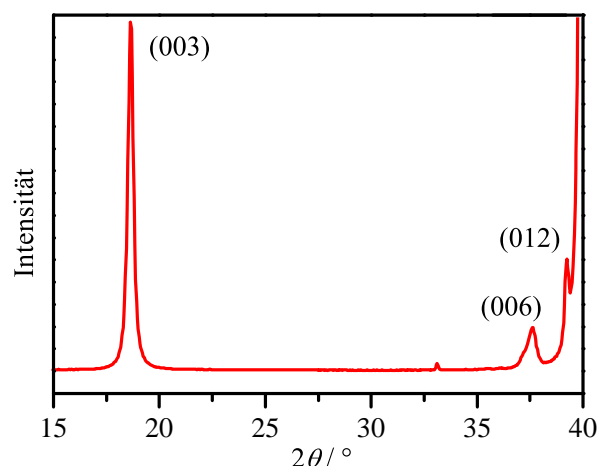


Bild 3.9: Charakteristisches Diffraktogramm einer LiCoO_2 -Schicht aus der vorliegenden Arbeit.

3.2.4 RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Spektroskopie wird ergänzend zur Röntgenbeugung durchgeführt. Sie ist eine optische Analysemethode, bei der die inelastische Streuung von monochromatischer Laserstrahlung an Molekülen oder Festkörperstrukturen, die sogenannte RAMAN-Streuung, untersucht wird. Im aufgenommenen Spektrum der Probe treten neben der eingestrahlten Frequenz weitere, für das Material charakteristische Frequenzen auf. Zur Frequenzverschiebung kommt es aufgrund einer Wechselwirkung des einstrahlenden, monochromatischen Lichts mit dem Material der Probe, wobei Energie auf das Material oder vom Material an das gestreute Licht übertragen wird. In Bild 3.10 a ist das Prinzip der RAMAN-Streuung dargestellt. Bei der RAMAN-Streuung regt das

einstrahlende Photon $h\nu_i$ ein Molekül aus seinem Schwingungsgrundzustand mit der Energie E_i in einen höher- bzw. niederenergetischen Zustand E_f an. Den Zustand, in dem sich Molekül und Photon während des Streuprozesses befinden, bezeichnet man als virtuellen Zustand. Die Energie des gestreuten Photons beträgt

$$\begin{aligned} h\nu_s &= h\nu_i \pm \Delta E \\ \Delta E &= E_f - E_i \end{aligned} \quad (3.4)$$

Fällt das Molekül zurück in den Grundzustand ($\Delta E = 0$), spricht man von elastischer bzw. RAYLEIGH-Streuung (Bild 3.10 b). In diesem Fall ist die Frequenz des gestreuten Photons gleich der des anregenden Photons ($\nu_s = \nu_i$). Fällt es dagegen auf einen angeregten Zustand, ist die Energie des gestreuten Photons $h\nu_s$ um den Energiebeitrag ΔE , der zur Anregung des Moleküls aufgewendet wurde, reduziert (negatives Vorzeichen in Gleichung 3.4). Dieser Fall wird als STOKES-Strahlung bezeichnet (Bild 3.10 c). Von Anti-STOKES-Strahlung wird dagegen gesprochen, wenn sich das Molekül bereits in einem angeregten Zustand befindet und aufgrund der Anregung durch das Photon zurück in den Grundzustand fällt (Bild 3.10 d). Dann ist die Energie des gestreuten Photons um den Beitrag ΔE größer (positives Vorzeichen in Gleichung 3.4) als seine ursprüngliche Energie $h\nu_i$ [101, 103, 111].

Aus den RAMAN-Spektren können Materialeigenschaften der Proben, wie bspw. Kristallinität oder Kristallphasen, abgeleitet werden. Die in den RAMAN-Spektren auftre-

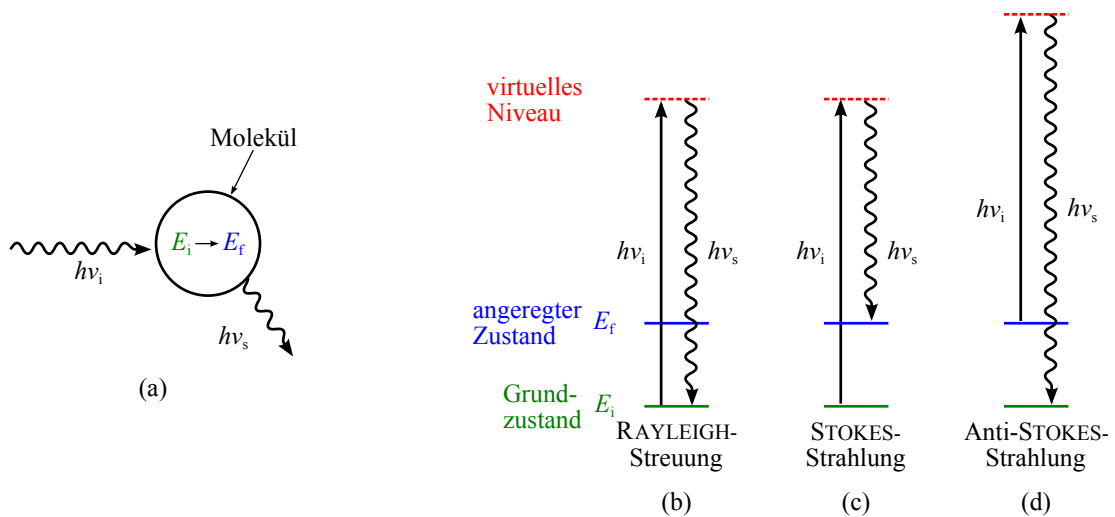


Bild 3.10: Schematische Darstellung (a) des inelastischen Streuprozesses von Photonen an Molekülen (RAMAN-Streuung) und Frequenzverschiebung durch Wechselwirkung von Photonen mit dem Probenmaterial (b) bei elastischer RAYLEIGH-Streuung und (c)–(d) bei inelastischer RAMAN-Streuung (nach [111]).

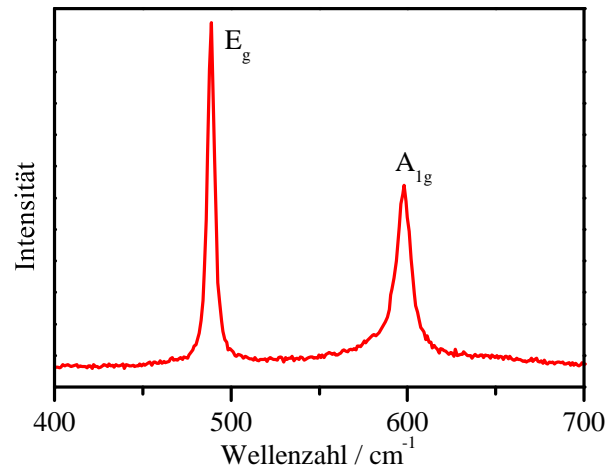


Bild 3.11: Charakteristisches RAMAN-Spektrum einer LiCoO₂-Schicht aus der vorliegenden Arbeit.

tenden Peaks werden auch als Banden oder Moden bezeichnet. Das RAMAN-Spektrum einer LiCoO₂-Dünnschicht aus dieser Arbeit ist in Bild 3.11 dargestellt. Dieses zeigt zwei RAMAN-Banden, deren Lage und Intensitätsverhältnis charakteristisch für die Hochtemperaturphase von LiCoO₂ ist [45, 112, 113].

In dieser Arbeit werden die Untersuchungen mit einem LabRAM ARAMIS Spektrometer von Horiba Jobin Yvon in Rückstreugeometrie durchgeführt. Es werden Laser mit den Wellenlängen 473 nm, 633 nm sowie 785 nm verwendet. Die Messungen erfolgen bei Raumtemperatur und an Luft.

4 Auswahl und Charakterisierung des verwendeten Materialsystems

Wie in Kapitel 1 erwähnt, wird in der vorliegenden Arbeit das Kathodenmaterial LiCoO_2 im zwei- und dreidimensionalen Aufbau untersucht. Daher beschränkt sich das Materialsystem der Batterie im Wesentlichen auf das Substrat, den Stromableiter der Kathode sowie das Kathodenmaterial selbst. Dieses Kapitel befasst sich mit der Auswahl und der Charakterisierung des Materialsystems, anhand dessen der Vergleich zwischen einem zwei- und einem dreidimensionalen Aufbau der Batterie erfolgen soll. Nach der Auswahl der Materialien erfolgt die Charakterisierung des verwendeten Sputterprozesses sowie eine chemische und strukturelle Analyse der hergestellten Kathodenschichten auf einem planaren (zweidimensionalen) Substrat.

4.1 Auswahl des verwendeten Materialsystems

Der in dieser Arbeit verwendete Batterieaufbau ist in Bild 4.1 dargestellt. Als Substrate kommen Siliziumwafer aus zwei Gründen zum Einsatz: Zum einen soll die Dünnschichtbatterie, wie in Kapitel 1 dargelegt, zukünftig auf die Rückseite eines ASIC- oder MEMS-Elements integriert werden, das typischerweise aus Silizium hergestellt wird. Zum anderen ist Silizium ein Standardmaterial der Halbleiter- und MEMS-Industrie, so dass insbesondere im Hinblick auf 3D-Dünnschichtbatterien bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Siliziumstrukturierung bekannt sind und sich daher strukturierte Substrate mit hohen Aspektverhältnissen direkt herstellen lassen. Die in dieser Arbeit verwendeten Siliziumwafer sind *p*-dotiert und weisen eine (100)-Orientierung auf. Ihr Durchmesser beträgt 150 mm.

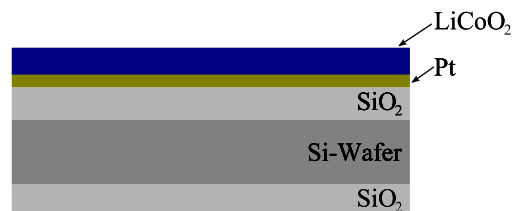


Bild 4.1: Schematische Darstellung des verwendeten Batterieaufbaus.

Im ersten Schritt wird das Siliziumsubstrat beidseitig mit einer $2,48\text{ }\mu\text{m}$ dicken SiO_2 -Barriere- bzw. Isolationsschicht durch thermische Oxidation versehen. Diese unterbindet die Reaktion von Silizium und metallischen Folgeschichten während der Präparation der LiCoO_2 -Kathodenschichten. Des Weiteren ermöglicht die SiO_2 -Isolationsschicht bei den zukünftigen Festkörper-Dünnschichtbatterien eine Charakterisierung der einzelnen Zellen im Waferverbund, d. h. ohne alle auf dem Wafer befindlichen Batterien zu vereinzeln. Für eine bessere Haftung der Folgeschicht wird die Oberfläche der SiO_2 -Schicht durch Sputterätzen gereinigt und aufgeraut.

Danach wird der metallische Stromableiter abgeschieden. Aufgrund der hohen Präparationstemperaturen von LiCoO_2 im Bereich von 700°C (vgl. Abschnitt 2.2) ist die Verwendung des gängigen Materials Aluminium nicht möglich, da dieses bereits bei $T = 660^\circ\text{C}$ schmilzt [114]. Daher wird das temperaturstabile Platin verwendet. Zudem soll Platin undurchlässig für Lithium-Ionen sein [115, 116]. Bei der Verwendung von Platin ist die SiO_2 -Barriere notwendig, um eine Reaktion mit dem Siliziumsubstrat zu Platinsilizid (PtSi) bei ca. $600\text{--}700^\circ\text{C}$ zu vermeiden [117, 118]. Das Platin wird mittels DC-Sputtern aufgebracht, seine Schichtdicke beträgt $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Durch diese Dicke wird eine sehr gute Haftung erzielt, was mittels Kreuzschnitt-Test überprüft wird.

Anschließend erfolgt die Abscheidung des Kathodenmaterials LiCoO_2 durch RF-Magnetron-Sputtern, das zu Charakterisierungszwecken in unterschiedlichen Schichtdicken abgeschieden wird. Wie zuvor in Abschnitt 2.2 erwähnt, ist für den Einsatz in Dünnschichtbatterien insbesondere die Hochtemperatur-Phase (HT-Phase) von LiCoO_2 von Interesse, da diese Schichtstruktur eine zügige Aus- und Wiedereinlagerung von Lithium-Ionen begünstigt.

Die genannten Dicken für die SiO_2 - und Pt-Schicht gelten nur für den zweidimensionalen Aufbau zur chemischen und strukturellen Charakterisierung der LiCoO_2 -Dünnschicht. Hierfür wird der beschriebene Schichtaufbau verwendet, für REM-Aufnahmen werden die LiCoO_2 -Schichten direkt auf das Si-Substrat abgeschieden.

4.2 Herstellung und Charakterisierung dünner LiCoO_2 -Schichten

In diesem Abschnitt werden Einflüsse der Sputterparameter auf die strukturelle Beschaffenheit der hergestellten LiCoO_2 -Schichten diskutiert. Diese werden mittels RF-Magnetron-Sputtern von einem kommerziellen LiCoO_2 -Target mit 200 mm Durchmesser abgeschieden. Wie bereits vielfach in der Literatur zu finden [119–121], werden auch in dieser Arbeit die LiCoO_2 -Dünnschichten in einer Atmosphäre aus Argon und Sauerstoff teil-reaktiv gesputtert. Ist der O_2 -Anteil in der Sputteratmosphäre zu gering, können Carbonatverunreinigungen auftreten [54]. Ist er dagegen zu hoch, steigt der Anteil an Co^{4+} in der abgeschiedenen Schicht, was einem Lithiumdefizit entspricht

[107]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten konnte beobachtet werden, dass LiCoO_2 -Schichten, die in reiner Argon-Atmosphäre abgeschieden wurden, direkt nach Ausladen aus der Sputterkammer mit der Umgebungsluft reagierten, was sich durch eine instantane und sichtbare Änderung der Schichtfarbe bemerkbar machte. Aus diesem Grund wurde bei der weiteren Charakterisierung darauf verzichtet, LiCoO_2 -Schichten ohne Sauerstoffanteil im Prozessgas abzuscheiden. Eine Variation des Argon- und Sauerstoffanteils in der Sputteratmosphäre hatte keinen messbaren Einfluss auf die Struktur der gesputterten Schichten.

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus der strukturellen und chemischen Charakterisierung gesputterter LiCoO_2 -Dünnschichten vorgestellt und diskutiert. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt dann ausführlich in Kapitel 7, zusammen mit dem Vergleich von zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtbatterien. Abschließend werden die sich aus diesen Experimenten ergebenden Sputterparameter für die weitere Herstellung von LiCoO_2 -Schichten festgelegt.

4.2.1 Strukturelle Charakterisierung

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, stellen die (101)- oder (104)-Orientierung die bevorzugte Kristallorientierung der LiCoO_2 -Dünnschichten dar, da dann die Diffusionskanäle für die Lithium-Ionen nahezu senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet sind und somit eine schnellere Ein- und Auslagerung der Li^+ -Ionen aus dem LiCoO_2 ermöglichen als (003)-orientierte Schichten.

Es ist bekannt, dass Beschaffenheit und Morphologie des Substrats, Prozessparameter sowie die Ausbildung von Schichtspannungen die Kristallorientierung in dünnen, gesputterten Schichten beeinflussen [123]. Von Bouwman ist bspw. eine Abhängigkeit der Texturierung, d. h. der Kristallorientierung, dünner LiCoO_2 -Schichten von der RF-Leistung beim Sputterprozess beobachtet worden [122]: Bei einer RF-Leistung von 250 W weisen seine Schichten eine kombinierte (101)- und (104)-Orientierung auf, bei 500 W hingegen dominieren (00 ℓ)-ausgerichtete Körner (vgl. Bild 4.2). Bei genauerer Betrachtung fällt allerdings auf, dass bei einer 120-minütigen Abscheidung mit 250 W Sputterleistung die Schichtdicke 0,43 μm beträgt, bei 60 min Abscheidendauer und 500 W RF-Leistung hingegen nur ca. 0,28 μm . Dies lässt den Schluss zu, dass nicht zwingend, wie von Bouwman argumentiert, die Sputterleistung, sondern vielmehr die Schichtdicke eine Änderung der Kristallorientierung in seinen LiCoO_2 -Schichten hervorruft, was mit den publizierten Beobachtungen anderer Forschungsgruppen und daraus gezogenen Schlussfolgerungen übereinstimmt [18, 124, 125]. Diese berichten, dass bei dünnen LiCoO_2 -Schichten die Kristallorientierung im Wesentlichen von der Schichtdicke abhängt, unabhängig von der Abscheidemethode oder den Prozessparametern. Mit steigender Schichtdicke sinkt der Anteil an (003)-orientierten Körnern und der Anteil an (101)- bzw. (104)-orientierten Körnern nimmt stetig zu.

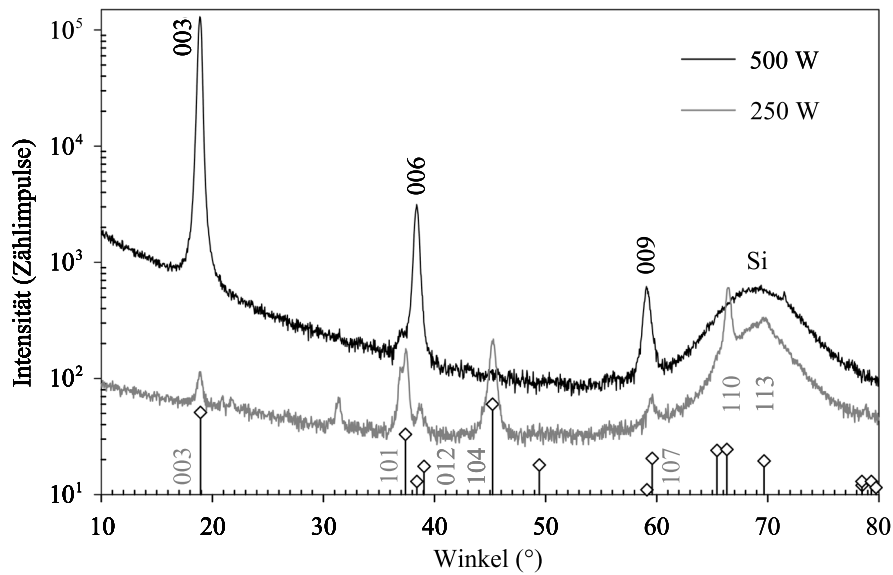


Bild 4.2: Diffraktogramme gesputterter und getemperter LiCoO_2 -Schichten auf blanken Si-Wafern von Bouwman [122]. Die Abscheidedauer beträgt 120 min bei 250 W und entsprechend 60 min bei 500 W. Zur Reduzierung der Intensität des Si(400)-Reflexes bei 69° wird das Substrat für die Messung um $0,5^\circ$ gekippt.

Als Grund für diese Texturänderung wird die Eigenschaft dünner Schichten angeführt, stets einen Zustand minimaler Energie, d. h. minimaler Schichtspannungen, einzunehmen [18, 38, 124, 126]. Aufgrund ungleicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten dehnen sich das Substrat und die darauf abgeschiedene LiCoO_2 -Schicht beim Tempern zur Ausbildung der HT-Phase oder beim Sputtern mit erhöhter Substrattemperatur unterschiedlich stark aus, was zu Verspannungen in den Schichten führt. Pelleg *et al.* zeigen, dass die Oberflächenenergie von gesputterten Schichten unabhängig von der Schichtdicke ist, wohingegen die Schichtspannung linear mit der Schichtdicke zunimmt [127]. Demnach ist der Einfluss der Dehnungsenergie bei sehr dünnen Schichten vernachlässigbar und es stellt sich eine Kristallorientierung mit minimaler Oberflächenenergie ein. Bei LiCoO_2 entspricht dies einer (003)-Texturierung. Bei höheren Schichtdicken hingegen dominiert der Einfluss der Dehnungsenergie und die Körner neigen sich zur Seite, so dass sich eine (101)- bzw. (104)-Orientierung von LiCoO_2 einstellt (vgl. Bild 2.7). Für den Übergang von einer (003)- zu einer (101)- bzw. (104)-Vorzugsorientierung geben Xia *et al.* einen Schwellwert von $0,5 \mu\text{m}$ Schichtdicke an [124, 126]. Bates *et al.* beobachten bei ca. $1 \mu\text{m}$ Schichtdicke den Abschluss dieses Übergangs [18, 38].

Demgegenüber stehen die Ergebnisse von Xie *et al.*, die LiCoO_2 -Schichten mit unterschiedlichen Dicken von $0,25 \mu\text{m}$, $0,63 \mu\text{m}$ und $1,46 \mu\text{m}$ auf ein (100)-orientiertes Goldsubstrat sputtern und dabei unabhängig von der jeweiligen Schichtdicke eine (104)-Vorzugsorientierung für LiCoO_2 erzielen [128]. In einer weiteren Versuchsreihe

zeigt dieselbe Gruppe unter Verwendung eines Al_2O_3 -Substrats, das mit einem (111)-orientierten Goldfilm beschichtet ist, bei identischen Sputterparametern und Schichtdicken wie zuvor eine Schichtdickenabhängigkeit der LiCoO_2 -Kristallstruktur [125]: Während die dünnste Schicht eine (003)-Vorzugsorientierung aufweist, ist die dickste Schicht (104)-orientiert. Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass die Wahl des Substrats maßgeblich die Textur der LiCoO_2 -Schicht beeinflusst.

In den durchgeführten Experimenten der vorliegenden Arbeit zeigte sich, dass die strukturellen Eigenschaften der gesputterten LiCoO_2 -Schichten insbesondere durch die Temperatur während bzw. nach der Abscheidung, durch den Arbeitsdruck während des Sputterns sowie durch die Wahl des Substrats beeinflusst werden. Eine strenge Korrelation zwischen Schichtdicke und Kristallorientierung, wie in der Literatur beschrieben, kann hier dagegen nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse zum Einfluss der Temperatur, des Arbeitsdrucks sowie des Substrats werden in den folgenden Abschnitten dargelegt.

4.2.1.1 Einfluss der Temperatur

Allgemein ist bekannt, dass die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Kristallstruktur von gesputterten Schichten hat [129, 130]. Um die gewünschte HT-Phase der LiCoO_2 -Kathode zu induzieren, kann die LiCoO_2 -Abscheidung entweder bei erhöhten Temperaturen durchgeführt werden [131, 132] oder die abgeschiedene Schicht einem nachfolgenden Tempersschritt unterzogen werden [39, 46, 48, 53, 133–135]. Die nachträgliche Temperung wird stets an Luft oder in O_2 -Atmosphäre durchgeführt, um einen Lithiumverlust in Form von flüchtigem Lithiumoxid (Li_2O) und damit eine Cobaltoxidbildung bei einer Temperung im Vakuum zu vermeiden [122]. Eine Verifizierung dieser Aussage ist mit den gegebenen Sputter- und Analysebedingungen in dieser Arbeit nicht möglich.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Ausbildung der Kristallstruktur werden in dieser Arbeit LiCoO_2 -Schichten auf dem Substrataufbau nach Bild 4.1 bei verschiedenen Temperaturen hergestellt. Die Einbringung der Temperatur erfolgt bis 400°C durch aktive Substratheizung während der Abscheidung, für höhere Temperaturen ausschließlich durch einen nachfolgenden, separaten Tempersschritt. In Tabelle 4.1 sind die Temperaturbedingungen sowie die Sputterparameter zur Herstellung der Proben aufgeführt.

Da die Temperatur der Substratheizung bei der hier verwendeten RF-Sputteranlage nicht über 400°C geregelt werden kann, wird für die 700°C -Probe die LiCoO_2 -Schicht ohne aktive Substratheizung abgeschieden und anschließend einem Tempersschritt für 2 h bei 700°C in O_2 -Atmosphäre unterzogen. Es gibt Hinweise aus der Literatur, dass ein Tempersschritt bei 500°C nach der Abscheidung für die Ausbildung der HT-Phase

Tabelle 4.1: Präparationsbedingungen für dünne LiCoO₂-Schichten zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur.

Temperaturbedingungen		Sputterparameter			
		P / W	$\text{Ar} : \text{O}_2$	p / mbar	t / h
1	ohne aktive Substratheizung oder separates Tempern (oT)	250	2 : 1	$4 \cdot 10^{-3}$	2
2	Substratheizung mit 325 °C	250	2 : 1	$8 \cdot 10^{-3}$	2
3	Substratheizung mit 400 °C	250	2 : 1	$8 \cdot 10^{-3}$	2
4	separates Tempern bei 700 °C in O ₂ -Atmosphäre	500	2 : 1	$8 \cdot 10^{-3}$	3

mit ausgeprägten (003)-Reflexen noch nicht ausreicht [39]. Da Liao *et al.* erst ab 700 °C eine ausgeprägte (003)-Vorzugsorientierung durch das Tempern erzielen, wird diese Temperatur auch in der vorliegenden Arbeit verwendet [136]. In diesem Fall erfolgt die Sputterdeposition ohne aktive Substratheizung.

Nach Präparation der Schichten mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten Parametern wird deren Kristallstruktur mittels XRD bestimmt. Ergänzend dazu werden RAMAN-Spektren aufgenommen, aus denen hervorgeht, ob LiCoO₂ in seiner HT-Phase vorliegt (vgl. Abschnitt 3.2.4). Die Röntgendiffraktogramme und RAMAN-Spektren sind in Bild 4.3 und Bild 4.4 dargestellt.

Ohne aktive Substratheizung oder nachfolgende Temperung ist die hergestellte LiCoO₂-Schicht röntgenamorph. Im Diffraktogramm ist nur ein Beugungspeak des Platin-Stromsammlers (Pt(111): $2\theta = 40,1^\circ$), der aufgrund seiner sehr hohen Intensität nur teilweise abgebildet ist, sowie ein Reflex des Siliziumsubstrats (Si(200): $2\theta = 33^\circ$) sichtbar. Gemäß des Auslöschungsgesetzes

$$h + k + l = 4n \quad n \in \mathbb{N} \quad (4.1)$$

ist bei (100)-orientiertem Silizium nur der Si(400) bei $2\theta = 70^\circ$ sichtbar [137], der Si(200)-Reflex dürfte nicht erscheinen. In Gleichung 4.1 sind h , k und l die Miller-Indizes, die Flächen bzw. Ebenen im Kristallgitter beschreiben. Bei stark verspannten, dünnen Schichten kann hingegen das Auslöschungsgesetz aufgehoben und „verbotene“ Beugungspeaks aufgrund veränderter Gitterabstände sichtbar werden.

Des Weiteren ist bei $2\theta = 20,5^\circ$ ein für amorphe Phasen charakteristisches Streumaximum sichtbar. Bei ca. $21,5^\circ$ liegt das Streumaximum von amorphem SiO₂, dass von der SiO₂-Isolationsschicht unter dem Platin-Stromsammler hervorgerufen wird. Der intensivste Beugungspeak einer stark (00 ℓ)-texturierten LiCoO₂-Schicht ist der

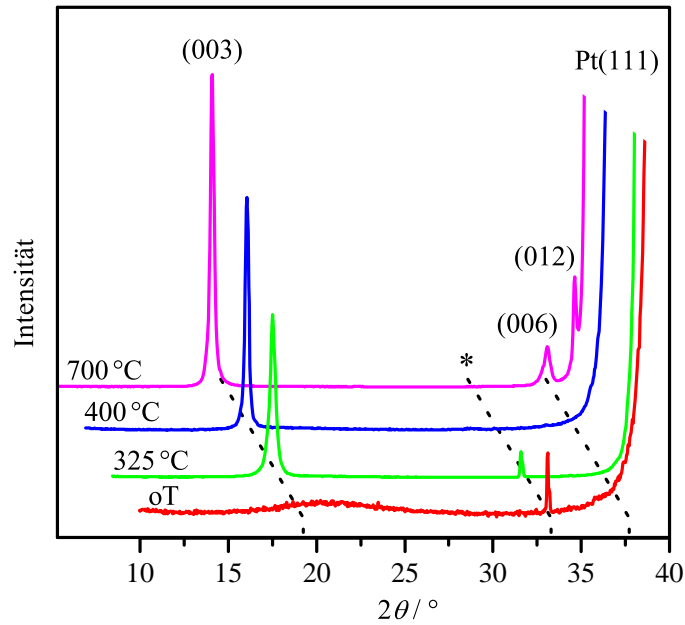


Bild 4.3: Röntgen-Diffraktogramme von LiCoO_2 -Schichten, präpariert ohne aktive Substratheizung (oT), bei 325, 400 und 700 °C. Mit einem Stern (*) markierte Reflexe sind dem Substrat zugeordnet (Si(200)).

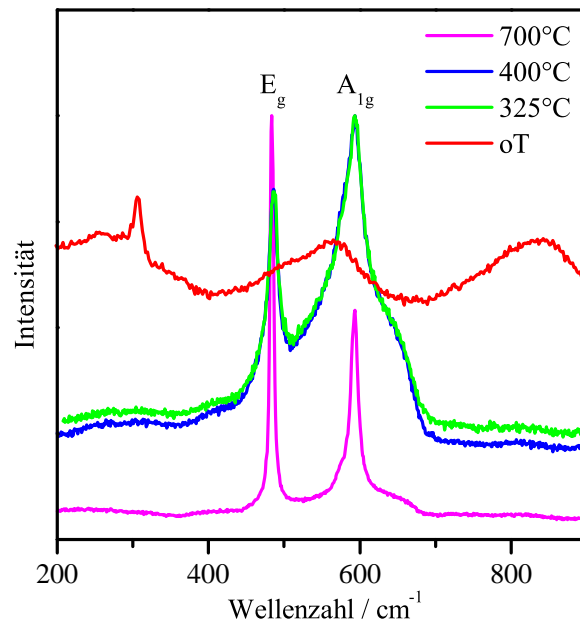


Bild 4.4: Raman-Spektren von LiCoO_2 -Schichten, präpariert ohne aktive Substratheizung (oT), bei 325, 400 und 700 °C.

(003)-Reflex, der gemäß des Referenzspektrums aus der Datenbank der verwendeten Auswertesoftware bei $2\theta = 19,1^\circ$ liegt. Daher ist auch das amorphe Streumaximum für LiCoO_2 dort zu erwarten. Die Verschiebung des Streumaximums im aufgenommenen Diffraktogramm zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zu reinem amorphen SiO_2 ist ein Indiz dafür, dass neben dem SiO_2 auch LiCoO_2 als amorphe Phase vorliegt. Das zugehörige RAMAN-Spektrum zeigt keine für die LT- oder gar HT-Phase von LiCoO_2 zu erwartenden Moden, d. h. LiCoO_2 liegt weder als kubische Spinellstruktur noch als rhomboedrische Schichtstruktur vor.

Wird die Substrattemperatur für die Abscheidung auf 325°C erhöht, so ist im entsprechenden Diffraktogramm bei $18,8^\circ$ ein Beugungspeak sichtbar, der dem (003)-Reflex zugeordnet wird [135, 138–140]. Amorphe Phasen sind in diesem Diffraktogramm nicht mehr zu erkennen. Wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert, ist eine geringe Anzahl an detektierten Beugungspeaks wie in diesem Diffraktogramm ein Indiz für eine sehr stark texturierte Schicht. Betrachtet man nun das zugehörige RAMAN-Spektrum, so sind im Gegensatz zu der Probe, die ohne Temperatureintrag hergestellt wurde, bereits die für die HT-Phase von LiCoO_2 charakteristischen Raman-Moden E_g und A_{1g} bei 486 und 596 cm^{-1} sichtbar [112, 141–146]. Jedoch sind die Banden stark aufgeweitet, was auf weitere – vermutlich amorphe – Fremdphasen in der Schicht hindeuten kann. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Beobachtungen von Prachařová *et al.* überein, die im Temperaturbereich von 300°C ebenfalls keine ausreichend definierte HT-Phase erzielen konnten [132]. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur auf 400°C führt zu keiner Veränderung des aufgenommenen RAMAN-Spektrums im Vergleich zu einer Abscheidung bei 325°C . Das zugehörige Röntgen-Diffraktogramm zeigt ebenso wie das der 325°C -Probe neben dem Pt(111)-Beugungspeak nur den (003)-Reflex von LiCoO_2 . Das Röntgen-Diffraktogramm der bei 700°C getemperten LiCoO_2 -Schicht zeigt bei $2\theta = 18,8^\circ$ einen intensiven (003)-Beugungspeak und bei $37,6^\circ$ einen weiteren Reflex. Von seiner Lage her könnte es sich sowohl um den (101)- oder (006)-Beugungspeak handeln, die nur $2\theta = 1,5^\circ$ auseinander liegen. Durch Schichtspannung sind die Beugungsreflexe jedoch verschoben, so dass, wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert, zur Reflexbestimmung das Referenzdiffraktogramm verschoben wird. Da der Abstand zwischen (003)- und (006)-Reflex trotz Verschiebung des Referenzdiffraktogramms konstant bleibt, kann somit der Reflex bei $37,6^\circ$ eindeutig der (006)-Ebene, einer Parallelebene der (003)-Ebene, zugeordnet werden. Hochtexturierte dünne Schichten haben zudem die Eigenschaft, dass auch Parallelebenen der nächst höheren Ordnung die Röntgenstrahlung reflektieren, wie das Auftreten des (006)-Reflexes zeigt. Zusätzlich tritt bei $2\theta = 39^\circ$ der (012)-Reflex auf, der durch den sehr intensiven Pt(111)-Beugungspeak überlagert wird. Das zugehörige RAMAN-Spektrum zeigt wohldefinierte und scharf begrenzte RAMAN-Banden bei 486 und 596 cm^{-1} . Die hohe Intensität der E_g -Mode bei 486 cm^{-1} relativ zur A_{1g} -Mode deutet auf die stark ausgeprägte (00 ℓ)-Textur dieser Schicht hin, was sehr gut mit dem zugehörigen Diffraktogramm übereinstimmt [54]. Die hier erzielten Ergebnisse aus der Röntgenbeugung sowie der RAMAN-

Spektroskopie zeigen, dass nach einer Temperung bei 700°C die LiCoO_2 -Schichten in der HT-Modifikation mit (003)-Vorzugsorientierung vorliegen. Das deckt sich im Wesentlichen mit Ergebnissen der Literatur [45, 67, 143, 147, 148]. Prachařová *et al.* erreichen bereits bei 500°C die HT-Phase von LiCoO_2 , jedoch wird dies durch eine Abscheidung bei einer Substrattemperatur von $T = 500^\circ\text{C}$ erzielt [132].

Mit den hier beschriebenen Experimenten kann bis zu einer Substrattemperatur von 400°C die gewünschte HT-Phase von LiCoO_2 nicht erzielt werden. Erst mit einem separaten Tempersschritt bei 700°C in Sauerstoffatmosphäre wird dies ermöglicht. Es zeigt sich zudem kein Unterschied in der Kristallstruktur, ob bei erhöhter Substrattemperatur gesputtert und anschließend noch bei 700°C getempert wurde, oder ob der Temperatureintrag ausschließlich durch einen separaten Tempersschritt bei 700°C erfolgt ist. Daher wird auf eine aktive Substrateheizung verzichtet. Des Weiteren fällt auf, dass alle hergestellten Schichten eine (003)-Vorzugsorientierung aufweisen und nicht die in Abschnitt 2.2 erwähnte gewünschte (101)- oder (104)-Orientierung. Auch bei einer Variation der Prozessparameter und der Dicke der LiCoO_2 -Schichten bleibt die sich ausbildende Kristallstruktur unverändert. Daraus lässt sich folgern, dass der Substrataufbau hier den dominierenden Einfluss hat. Zur Untersuchung des Substrateinflusses werden in Abschnitt 4.2.1.3 separate Experimente diskutiert.

In Bild 4.5 sind REM-Aufnahmen des Querschnitts von LiCoO_2 -Schichten vor und nach Tempern bei 700°C dargestellt. Die Proben wurden mit einer RF-Leistung von $P = 300\text{ W}$, einer Sputtergaszusammensetzung von $\text{Ar}:\text{O}_2 = 3 : 1$ und einem Arbeitsdruck $p = 8 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ bei einer Dauer von 8 h auf dem beschriebenen Substrataufbau abgeschieden. Die Struktur hat sich durch das Tempern deutlich verändert: Nach Abscheidung weist die LiCoO_2 -Schicht ein dichtes, kolumnares Erscheinungsbild auf, wie es typisch für gesputterte Schichten ist [129]. Den Ergebnissen aus der Röntgenbeugung zufolge ist diese Schicht röntgenamorph, d. h. die Schicht weist nur wenige kristalline Bereiche auf. Nach dem Tempersschritt ist deutlich die Ausbildung einer globulitischen

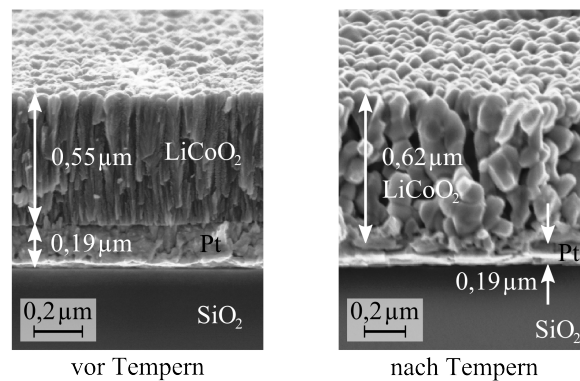


Bild 4.5: REM-Aufnahmen von LiCoO_2 -Schichten vor und nach 2 h Tempern bei 700°C in O_2 -Atmosphäre.

Tabelle 4.2: Präparationsbedingungen für dünne LiCoO_2 -Schichten zur Untersuchung des Einflusses des Arbeitsdrucks.

	p / mbar	P / W	Ar : O_2	t / h	Tempern
1	$4 \cdot 10^{-3}$	300	3 : 1	8	2 h Tempern bei 700 °C in O_2
2	$8 \cdot 10^{-3}$	300	3 : 1	8	
3	$7 \cdot 10^{-2}$	300	3 : 1	8	

Struktur zu erkennen, die gemäß XRD kristallin ist. Die dunklen Bereiche in der getemperten Schicht, die Fehlstellen ähneln, sind vermutlich Artefakte vom Brechen der Probe. Ferner fällt auf, dass nach dem Tempern keine klare Grenzschicht mehr zwischen dem Platin-Stromsammeler und der LiCoO_2 -Schicht erkennbar ist. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass das Platin sich bei 700 °C ebenfalls umlagert. Ebenso könnte dies ein Artefakt vom Brechen der Probe sein.

4.2.1.2 Einfluss des Arbeitsdrucks

Neben der Temperatur hat auch der Arbeitsdruck während des Sputterns Einfluss auf das Schichtwachstum [129, 130]. In diesem Abschnitt wird dieser Einfluss auf die Schicht bzw. ihre Morphologie diskutiert. Dazu werden mit unterschiedlichen Arbeitsdrücken abgeschiedene LiCoO_2 -Schichten auf dem vorgestellten Substrataufbau untersucht. Die jeweiligen Präparationsbedingungen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der resultierenden LiCoO_2 -Querschnitte sind in Bild 4.6 dargestellt. Die bereits in Abschnitt 4.2.1.1 diskutierte charakteristi-

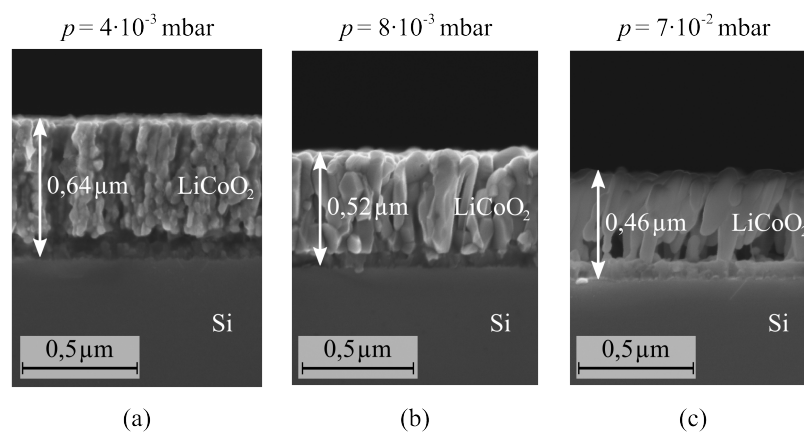


Bild 4.6: Bei unterschiedlichen Drücken gesputterte LiCoO_2 -Schichten. RF-Leistung, Gasfluss und -zusammensetzung sowie Abscheidedauer sind identisch.

sche, starke (003)-Vorzugsorientierung dünner LiCoO₂-Schichten zeigt sich auch hier: Typisch für gesputterte Schichten ist die Schichtstruktur durch ein kolumnares Wachstum der Kristalle bestimmt [129]. Des Weiteren wird aus den REM-Aufnahmen ersichtlich, dass die Ausbildung der Schichtstruktur abhängig vom Arbeitsdruck p ist. Dies lässt sich auf die mittlere freie Weglänge λ der aus dem Target herausgeschlagenen Moleküle zurückführen, für die folgender Zusammenhang gilt:

$$\lambda \sim \frac{1}{p} \quad \text{und} \quad n \sim p \quad (4.2)$$

Hier ist p der Arbeitsdruck und n die Teilchendichte im Gasvolumen. Damit kommt es beim niedrigen Arbeitsdruck von $p = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar zu einer geringeren Anzahl an Stößen von Molekülen im Plasma. Die Teilchen erreichen das Substrat mangels Streuung stark gerichtet und mit hoher kinetischer Energie. Durch diesen Energieeintrag während des Schichtwachstums kommt es zu einer Kompaktierung der Schicht und auch zu einer Temperaturerhöhung an der Schichtoberfläche, so dass die Kristallinität beeinflusst wird [97]. Im Gegensatz dazu verlieren die herausgeschlagenen Targetteilchen bei einem hohen Arbeitsdruck aufgrund der Stöße im Plasma einen Teil ihrer kinetischen Energie. Wie in Bild 4.6 c gut zu erkennen, führt dies zu einer geringeren Kompaktheit der Schichten. Außerdem ist auffällig, dass mit steigendem Arbeitsdruck die Schichtdicke abnimmt, was bei gleicher Abscheidedauer eine Abnahme der Sputterraten aufgrund der größeren Streuung der Targetteilchen bedeutet. Durch die größere Streuung der Teilchen kann allerdings eine bessere Kantenbedeckung erzielt werden, was im Hinblick auf die Beschichtung von dreidimensionalen Substraten von besonderem Interesse ist. Da aber bei einem Druck von $7 \cdot 10^{-2}$ mbar die kolumnare bzw. globulitische Struktur kaum ausgebildet ist und die Schicht viele Fehlstellen aufweist, wird dieser Arbeitsdruck für die Herstellung von dünnen LiCoO₂-Schichten ausgeschlossen. Im Hinblick auf die Beschichtung von dreidimensional strukturierten Substraten in dieser Arbeit wird der mittlere Wert von $8 \cdot 10^{-3}$ mbar dem niedrigsten Arbeitsdruck vorgezogen. Die durch diese Wahl im Vergleich zu niedrigen Drücken reduzierte Abscheiderate spielt bei den langen Sputterzeiten im Bereich mehrerer Stunden nur eine untergeordnete Rolle im Forschungsumfeld dieser Arbeit.

In Bild 4.7 sind das RAMAN-Spektrum sowie das zugehörige Röntgen-Diffraktogramm einer LiCoO₂-Schicht dargestellt, die mit dem mittleren Arbeitsdruck von $p = 8 \cdot 10^{-3}$ mbar und den in Tabelle 4.2 genannten Sputterparametern auf dem ausgewählten Substrataufbau abgeschieden wird. Aus dem RAMAN-Spektrum geht hervor, dass nur die zu erwartenden, für LiCoO₂ charakteristischen RAMAN-Banden bei 486 und 596 cm⁻¹ erscheinen. Das Diffraktogramm zeigt eine stark texturierte LiCoO₂-Schicht mit einer (003)-Vorzugsorientierung. Außerdem ist im Diffraktogramm der intensive Pt(111)-Reflex des Platin-Stromsammlers zu erkennen.

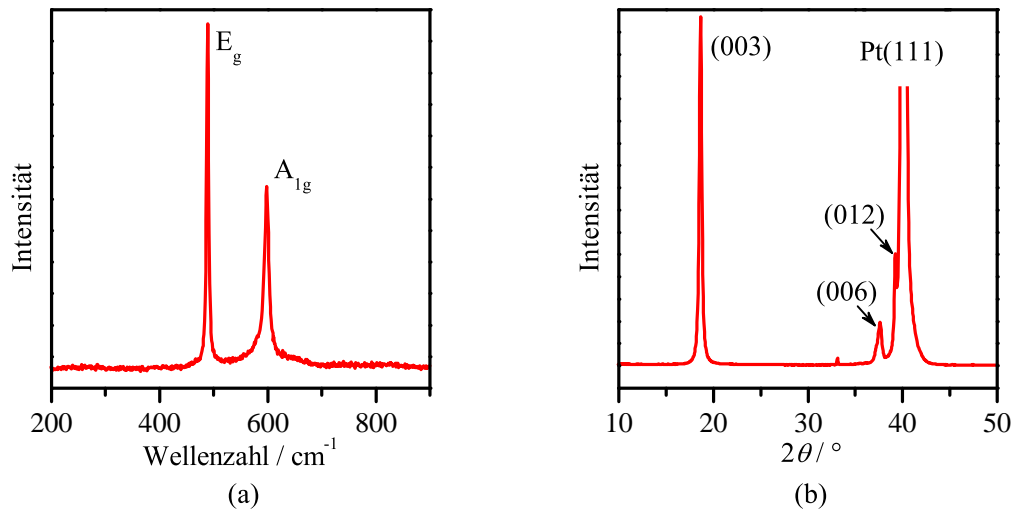


Bild 4.7: (a) Raman-Spektrum und (b) Röntgen-Diffraktogramm einer LiCoO_2 -Schicht, ab-
geschieden mit den in Tabelle 4.2 aufgeführten Parametern bei $p = 8 \cdot 10^{-3}$ mbar.

4.2.1.3 Einfluss des Substrats

Wie zu Beginn von Abschnitt 4.2.1 erwähnt, wird in der Literatur oft angegeben, dass insbesondere bei LiCoO_2 -Dünnschichten deren Dicke einen entscheidenden Einfluss auf die sich ausbildende Kristallorientierung hat. Xia *et al.* beobachten einen Übergang von einer (003)- zu einer (101)- bzw. (104)-Vorzugsorientierung bei $0,5 \mu\text{m}$ Schichtdicke [124, 126]. Bates *et al.* berichten dagegen, dass dieser Übergang bei ca. $1 \mu\text{m}$ Schichtdicke stattfindet [18]. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse von Xie *et al.*, dass die Wahl des Substrats das Kristallwachstum beeinflusst [125, 128]. Die Experimente in der vorliegenden Arbeit zeigen wie die Ergebnisse von Xie *et al.*, dass statt der Schichtdicke vielmehr die Wahl des Substrats einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallorientierung der LiCoO_2 -Dünnschichten hat: Bis zu einer Schichtdicke von $1,6 \mu\text{m}$ kann der von Xia *et al.* und Bates *et al.* angegebene Übergang der Vorzugsorientierung nicht beobachtet werden. Aufgrund dieser Widersprüche wird in diesem Abschnitt der Substrateinfluss bei der Ausbildung der Kristallorientierung von

Tabelle 4.3: LiCoO_2 -Sputterparameter zur Untersuchung des Substrateinflusses.

Parameter	Einheit	Wert
RF-Leistung	W	300
Ar-Fluss	sccm	9
O ₂ -Fluss	sccm	3
Druck	mbar	$8 \cdot 10^{-3}$

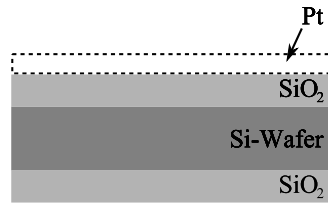


Bild 4.8: Schichtfolge der Substrate Nr. 2 und 3.

dünnen LiCoO_2 -Schichten ausführlicher untersucht und diskutiert (vgl. auch [58]). Für die Untersuchungen werden $0,4\text{--}1,6\text{ }\mu\text{m}$ dicke LiCoO_2 -Schichten auf unterschiedlichen Substraten mit den Parametern aus Tabelle 4.3 hergestellt. Anschließend werden die Proben zwei Stunden bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ in O_2 -Atmosphäre getempert.

Die für diese Versuche verwendeten Substrate sind:

1. Si-Wafer (blank)
2. Si-Wafer – SiO_2 ($2,5\text{ }\mu\text{m}$)
3. Si-Wafer – SiO_2 ($2,5\text{ }\mu\text{m}$) – Pt ($0,2\text{ }\mu\text{m}$)
4. Edelstahlblech
5. Titanfolie

Es werden die gleichen Siliziumsubstrate wie in Abschnitt 4.1 verwendet (150 mm Durchmesser, (100)-Orientierung). In Bild 4.8 ist der schematische Aufbau der Substrate Nr. 2 und 3 dargestellt. Das thermische SiO_2 und das Platin entsprechen der zuvor genannten Isolationsschicht bzw. dem verwendeten Stromsammler.

Zunächst wird die Textur von getemperten LiCoO_2 -Schichten mit unterschiedlichen Dicken ($0,4$, $0,8$ und $1,2\text{ }\mu\text{m}$) bei der Verwendung eines blanken Siliziumwafers als Substrat untersucht. Die zugehörigen Röntgen-Diffraktogramme sind in Bild 4.9 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass alle drei LiCoO_2 -Schichten eine (101)/(012)-Vorzugsorientierung aufweisen. Ein vernachlässigbarer Anteil an (003)-orientierten Körnern wird für die dünnste Schicht ($0,4\text{ }\mu\text{m}$) detektiert. Nach den Ergebnissen von Xia *et al.* wäre aber für diese dünnste Schicht noch eine ausgeprägte (003)-Textur zu erwarten [124, 126]. Ein weiterer Reflex bei $2\theta = 33^\circ$ tritt bei den Schichten mit $0,4\text{ }\mu\text{m}$ und $1,2\text{ }\mu\text{m}$ auf, der dem $\text{Si}(200)$ -Reflex des Siliziumsubstrats zugeordnet wird. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1.1 erwähnt, können Schichtspannungen zur Aufhebung des Auslöschungsgesetzes führen. Hier weist die getemperte, $1,2\text{ }\mu\text{m}$ dicke LiCoO_2 -Schicht Druckstress in Höhe von ca. -300 MPa auf, der das Auftreten dieses Substratreflexes hervorruft. Die Beschreibung der Stressberechnung ist in Anhang B aufgeführt.

Bild 4.10 zeigt die aufgenommenen Diffraktogramme von getemperten LiCoO_2 -Filmen, die mit den gleichen Schichtdicken wie zuvor auf thermisch oxidierten Siliziumwafern

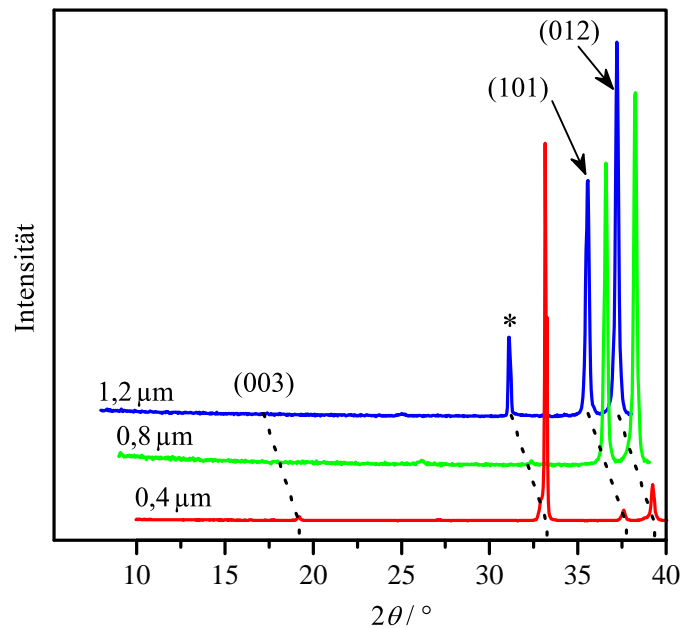


Bild 4.9: Diffraktogramme von getemperten LiCoO₂-Schichten auf blanken Siliziumwafern. Mit einem Stern (*) markierte Reflexe sind dem Siliziumsubstrat zugeordnet (Si(200)).

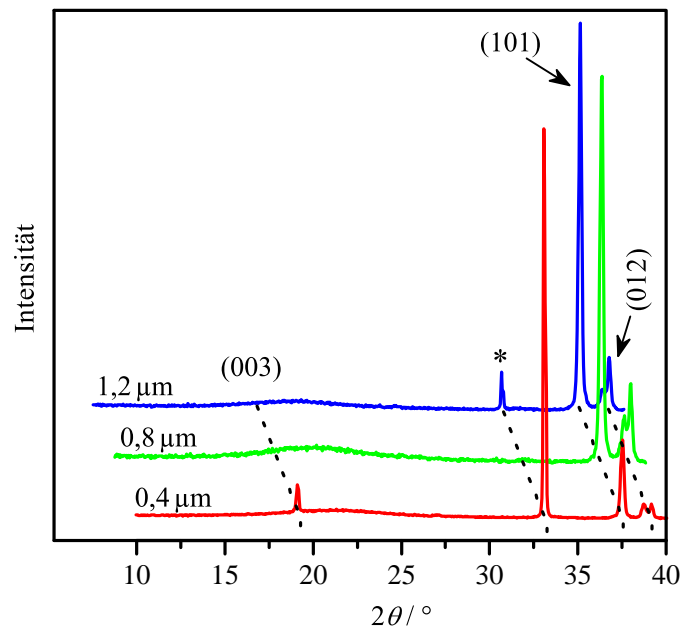


Bild 4.10: Diffraktogramme von getemperten LiCoO₂-Schichten auf oxidierten Siliziumwafern. Mit einem Stern (*) markierte Reflexe sind dem Siliziumsubstrat zugeordnet (Si(200)).

abgeschiedenen werden. Im Gegensatz zu den Diffraktogrammen aus Bild 4.9 übersteigt hier die Intensität des (101)-Reflexes deutlich die Intensität des (012)-Reflexes. Auch hier ist jedoch die Menge an (003)-orientierten Körnern in der $0,4\text{ }\mu\text{m}$ dicken Schicht vernachlässigbar gering, was den Angaben aus der Literatur widerspricht. Wie zuvor tritt auch in Bild 4.10 bei $2\theta = 33^\circ$ der Si(200)-Reflex für die geringste und höchste LiCoO_2 -Schichtdicke auf. Weiterhin tritt bei allen drei Diffraktogrammen ein stark verbreiteter Reflex bei $2\theta = 21,5^\circ$ auf, der bei der $0,8\text{ }\mu\text{m}$ dicken Schicht am stärksten ausgebildet ist. Dieses amorphe Streumaximum wird dem thermischen SiO_2 zugeordnet (vgl. Abschnitt 4.2.1.1).

Werden LiCoO_2 -Schichten mit $0,4\text{ }\mu\text{m}$, $0,8\text{ }\mu\text{m}$, $1,2\text{ }\mu\text{m}$ und $1,6\text{ }\mu\text{m}$ Schichtdicke auf einen mit Platin beschichteten, oxidierten Siliziumwafer abgeschieden, ergeben die XRD-Analysen im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Versuchen eine starke (003)-Vorzugsorientierung für alle Schichten, unabhängig von ihrer jeweiligen Dicke (Bild 4.11). Zudem zeigt sich in den jeweiligen Diffraktogrammen in Bild 4.11 bei $2\theta = 37,6^\circ$ der Reflex der (006)-Ebene. Auffällig bei den (003)- und (006)-Reflexen ist ihre mit der Schichtdicke zunehmende Intensität. Dies ist ein klarer Widerspruch zu den Ergebnissen von Xia *et al.* [124, 126], die eine kontinuierliche Abnahme der Menge an (003)-orientierten Körnern bei gleichzeitiger Intensitätszunahme des (101)- bzw. (104)-Reflexes beschreiben, sobald die Dicke der LiCoO_2 -Schicht einen Grenzwert von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ überschreitet. Ferner ist in den Diffraktogrammen von LiCoO_2 , das auf Platin

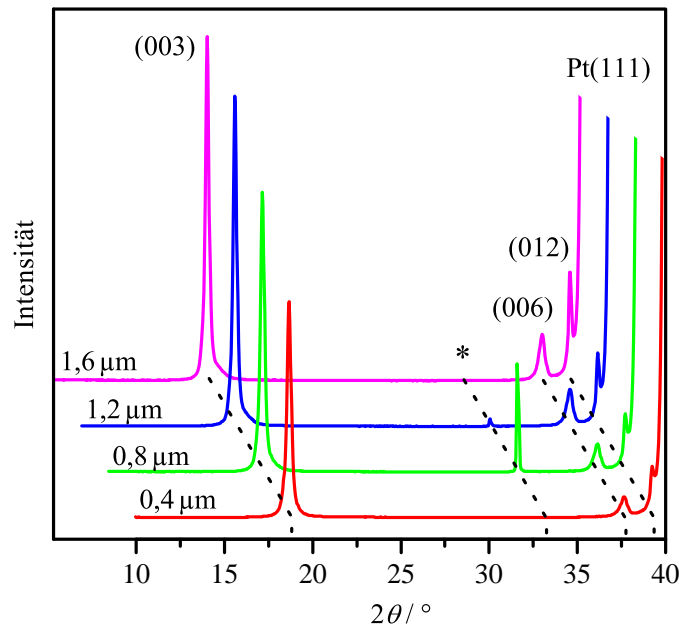


Bild 4.11: Diffraktogramme von getemperten LiCoO_2 -Schichten auf Pt-beschichteten, oxidierten Si-Wafern (Substrat Nr. 3). Mit einem Stern (*) markierte Reflexe sind dem Siliziumsubstrat zugeordnet (Si(200)).

abgeschieden wird, auch ein (012)-Reflex von vernachlässigbarer Intensität zu beobachten, der von dem sehr viel intensiverem Pt(111)-Reflex überlagert ist. Aufgrund seiner hohen Intensität im Vergleich zu anderen Reflexen ist der Platin-Reflex zur besseren Darstellung nur teilweise abgebildet. Wie auch bei blanken sowie oxidierten Siliziumwafern als Substrat ist der Si(200)-Reflex bei $2\theta = 33^\circ$ sichtbar, jedoch nur für die $0,8\text{ }\mu\text{m}$ und $1,2\text{ }\mu\text{m}$ dicke Schicht.

Die in den Bildern 4.9–4.11 dargestellten Ergebnisse für LiCoO_2 , abgeschieden auf blanken, oxidierten sowie oxidierten und Pt-beschichteten Siliziumsubstraten zeigen eine starke Abhängigkeit der Kristallorientierung von LiCoO_2 vom Substrat bzw. der obersten Substratschicht: Während LiCoO_2 -Schichten, die auf blankem oder oxidiertem Silizium abgeschieden werden und deren Dicke $0,4\text{ }\mu\text{m}$ übersteigt, bereits vollständig (101) / (012)-orientiert sind, weisen sogar $1,6\text{ }\mu\text{m}$ dicke LiCoO_2 -Schichten eine stark ausgeprägte (003)-Textur auf, wenn sie auf einem Platin-beschichteten, oxidierten Siliziumwafer abgeschieden werden. Diese Ergebnisse zeigen, dass der in der Literatur beschriebene starke Einfluss der Schichtdicke auf die Kristallorientierung für diese Proben nur von untergeordneter Bedeutung ist. Zur Bekräftigung dieser Aussage werden weitere Untersuchungen mit metallischen Substraten durchgeführt. Dazu werden weitere LiCoO_2 -Schichten auf Edelstahlblech und Titanfolie abgeschieden. Es wird eine Schichtdicke von $0,8\text{ }\mu\text{m}$ gewählt, um den von Bates *et al.* [18] sowie Xia *et al.* [124, 126] beschriebenen Übergang von einer (003)- zu einer (101)- bzw. (104)-Orientierung beobachten zu können. Dennoch zeigen die zugehörigen Diffraktogramme der getemperten LiCoO_2 -Schichten in Bild 4.12 (Edelstahlblech) und 4.13 (Titanfolie) für beide Substrate eine starke (003)-Vorzugsorientierung. Wie auch bei auf Platin abgeschiedenen LiCoO_2 -Schichten kann in den Diffraktogrammen der Proben mit Edelstahlblech

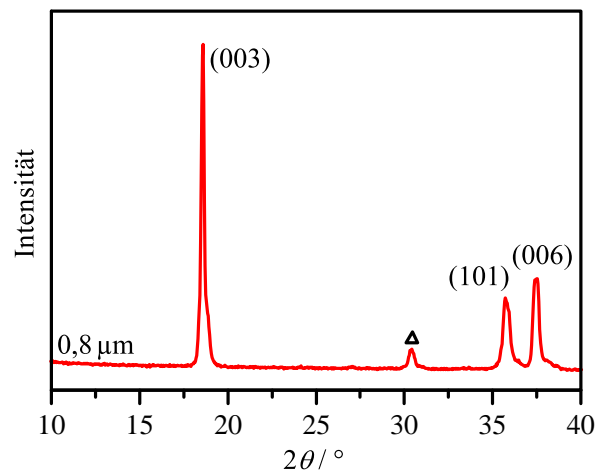


Bild 4.12: Diffraktogramm einer $0,8\text{ }\mu\text{m}$ dicken, getemperten LiCoO_2 -Schicht auf Edelstahlsubstraten (Substrat Nr. 4). Mit einem Dreieck (Δ) markierte Reflexe sind dem Substrat zugeordnet.

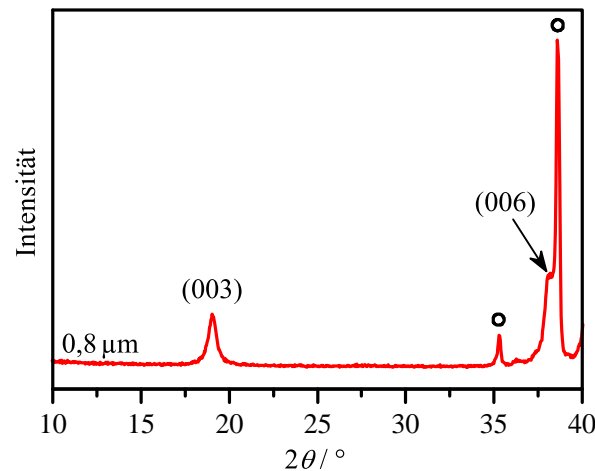


Bild 4.13: Diffraktogramm einer 0,8 µm dicken, getemperten LiCoO_2 -Schicht auf Ti-Folie (Substrat Nr. 5). Mit einem Kreis (○) markierte Reflexe sind dem Substrat zugeordnet.

bzw. Titanfolie als Substrat ein (006)-Reflex detektiert werden. In Bild 4.13 ist dieser (006)-Reflex von einem anderem, wesentlich intensiverem Reflex überlagert, der dem Titansubstrat zugeordnet wird. In der auf Edelstahl abgeschiedenen LiCoO_2 -Schicht wird eine kleine Menge (101)-orientierter Körner im Diffraktogramm detektiert, der nicht bei Verwendung von Titanfolie als Substrat erscheint.

Ein Vergleich der in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse mit den von Xia *et al.* [124, 126] und Xie *et al.* [125, 128] vorgestellten Ergebnissen zeigt, dass die Orientierung und chemische Beschaffenheit des Substrats bzw. der obersten Substratschicht offensichtlich das Wachstum einer charakteristischen Initial-Textur begünstigt, die bei dünnen Schichten sichtbar wird. Die in dieser Arbeit erzielten unterschiedlichen LiCoO_2 -Texturen für die jeweils dünnste Schicht mit 0,4 µm Dicke bei Verwendung unterschiedlicher Substrate scheinen durch Wechselwirkungen zwischen Substrat und LiCoO_2 -Schicht hervorgerufen worden zu sein, da für alle hergestellten Proben die Sputter- sowie Temperbedingungen konstant gehalten wurden. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die mit Si-O-Bindungen abgeschlossene SiO_2 -Oberfläche des thermisch oxidierten Siliziumwafers die Bildung von Si-O-Co-Bindungen begünstigt, die zu einer (101)- bzw. (104)-orientierten LiCoO_2 -Schicht führen (vgl. hierzu auch Bild 2.7). Bild 4.14 a stellt die Bildung der Si-O-Co-Bindung schematisch dar. Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, wird die hexagonale Schichtstruktur von LiCoO_2 stets durch eine Sauerstoffebene abgeschlossen. Daher bilden sich im Gegensatz dazu bei einer (003)-Textur der abgeschiedenen Schicht an der $\text{SiO}_2/\text{LiCoO}_2$ -Grenzfläche Si-O-O-Co-Bindungen aus, die aufgrund der Coulomb'schen Abstoßung der negativ geladenen O^{2-} -Ionen destabilisiert werden (siehe Bild 4.14 b). Metallische Substrate hingegen

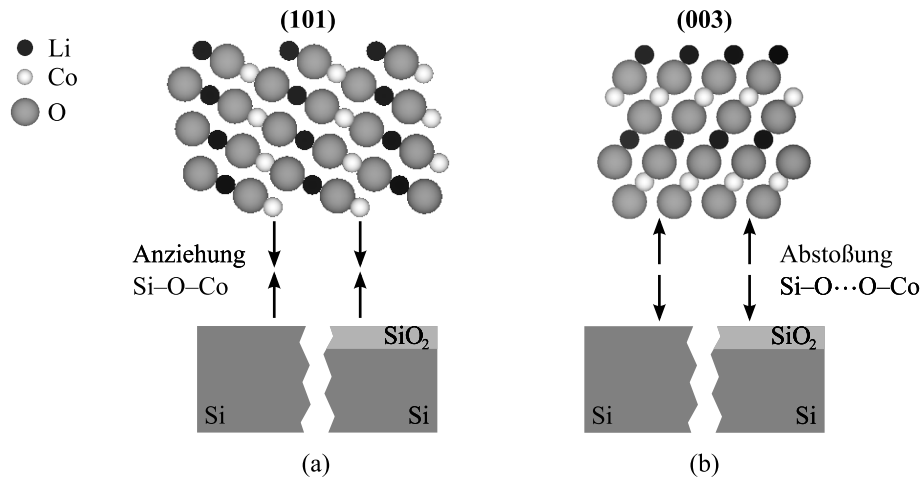


Bild 4.14: Schematische Darstellung der möglichen Kristallorientierungen von LiCoO_2 , beeinflusst von der Coulomb'schen Anziehung und Abstoßung bei Si- bzw. SiO_2 -Substraten.

(Platin, Edelstahlblech, Titanfolie und (111)-orientiertes Gold in [125]) scheinen die Ausbildung der (003)-Textur, unabhängig von der Schichtdicke, zu begünstigen.

Eine weitere Ursache für die Ausprägung von unterschiedlichen Texturen können die Sputter- und Temperbedingungen selbst sein. Mit steigender Schichtdicke nimmt ihr Einfluss zu, was zu einer Änderung der Kristallorientierung mit steigender Schichtdicke führen kann. Bei den Ergebnissen von Xie *et al.* würden demnach die Prozessparameter die Ausbildung von (104)-orientierten LiCoO_2 -Schichten begünstigen [125, 128]. Dies ist eine mögliche Erklärung, weshalb einerseits auf einem (100)-orientierten Goldsubstrat für alle Schichtdicken eine (104)-Vorzugsorientierung entsteht [128], aber sich andererseits auf einer (111)-orientierten Goldschicht bei identischen Prozessbedingungen diese Textur erst mit steigender Dicke der LiCoO_2 -Schicht einstellt [125].

Im Gegensatz dazu hängt in dieser Arbeit die Textur der gesputterten LiCoO_2 -Schichten nicht von den Prozessparametern, sondern ausschließlich von der Wahl und Beschaffenheit des Substrats ab. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die zuvor in der Literatur berichtete Schichtdickenabhängigkeit der sich einstellenden Kristallorientierung nicht allgemeingültig ist. Zudem verdeutlichen diese Ergebnisse die Notwendigkeit einer Charakterisierung von LiCoO_2 -Schichten auf dem geplanten Substrataufbau, d. h. mit den geplanten Stromsammler, der Isolationsschicht und dem Substrat selbst. Ebenso sollten die Sputterbedingungen konstant gehalten werden.

4.2.2 Chemische Charakterisierung

Für die chemische Charakterisierung der lithiumhaltigen Schichten wird die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS, vgl. Abschnitt 3.2.1) als oberflächensensitive Methode eingesetzt. Ergänzend dazu wird das atomare Mengenverhältnis von Lithium zu Cobalt in der gesamten LiCoO_2 -Schichten mittels ICP-OES (vgl. Abschnitt 3.2.2) bestimmt. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erwähnt, werden die XPS-Spektren um den gleichen Betrag verschoben, so dass der C1s-Peak bei 284,8 eV liegt.

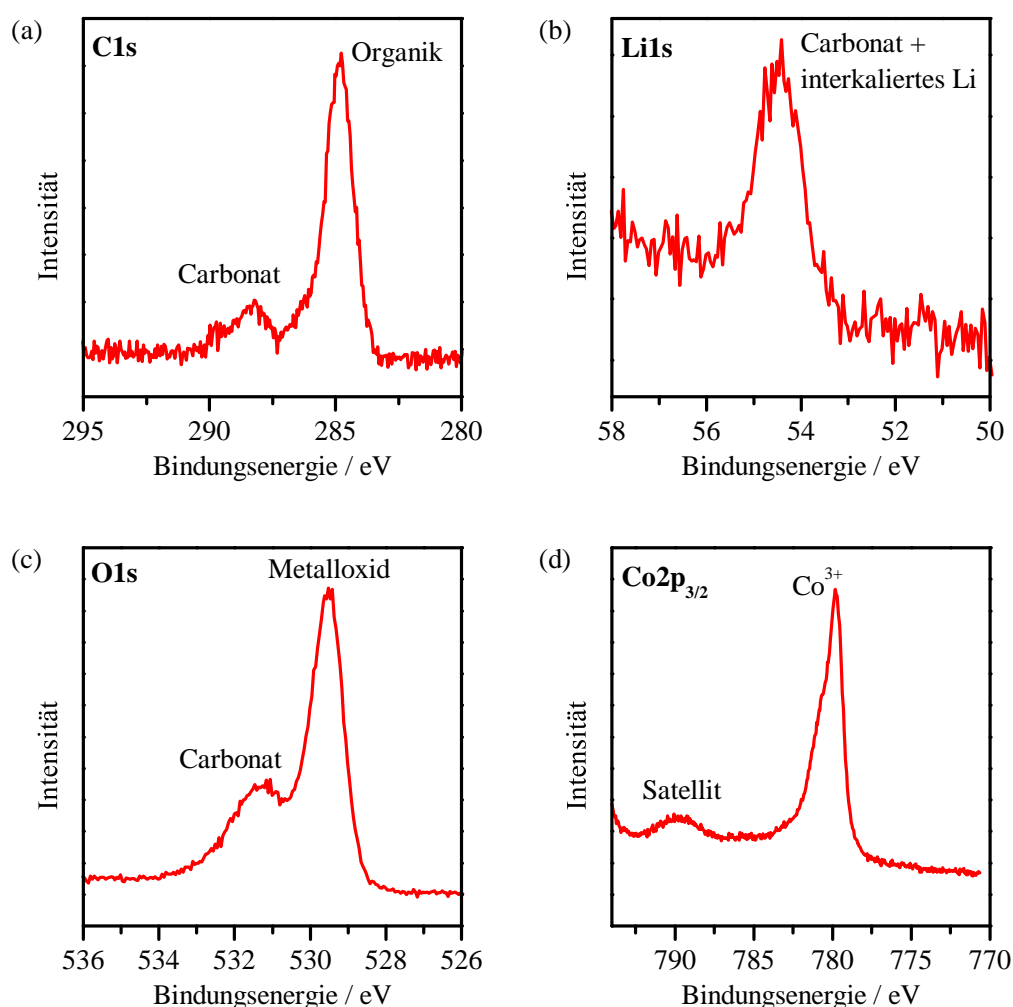


Bild 4.15: XPS-Detailspektren einer LiCoO_2 -Schicht auf dem in Abschnitt 4.1 vorgestellten Substrataufbau nach Kontakt mit Luft (Sputterparameter: 250 W RF-Leistung, $\text{Ar}:\text{O}_2 = 2:1$, $4 \cdot 10^{-3}$ mbar Arbeitsdruck, 2 h Abscheidedauer und anschließendes Tempern in O_2 -Atmosphäre für 2 h bei 700 °C): (a) Kohlenstoff, (b) Lithium, (c) Sauerstoff und (d) Cobalt.

Bild 4.15 zeigt Detailspektren von Kohlenstoff, Lithium, Sauerstoff und Cobalt an der Oberfläche einer Probe nach Kontakt mit der Umgebungsluft. Aus dem Detailspektrum des Kohlenstoffs in Bild 4.15 a geht hervor, dass neben dem Peak bei 284,8 eV ein weiterer Peak bei 288,4 eV erscheint, der einem Carbonat zugeordnet werden kann. Dies ergänzt sich gut mit dem Detailspektrum des Lithiums aus Bild 4.15 b, das einen verbreiterten Peak zeigt. Der Peak für interkaliertes Lithium, d. h. für Lithium-Atome zwischen dicht angeordneten Sauerstofflagen, liegt bei ca. 54,3 eV [106]. Durch den Kontakt mit der Umgebungsluft bildet sich an der Probenoberfläche Lithiumcarbonat (Li_2CO_3), das bei ca. 55 eV einen Peak aufweist. Dieser kann damit noch unter dem gemessenen Li1s-Peak liegen. Demnach würde sich der Peak im Detailspektrum in Bild 4.15 b mindestens aus interkaliertem Lithium sowie Li_2CO_3 zusammensetzen. Sehr wahrscheinlich ist, dass sich weitere lithiumhaltige Verbindungen, die durch den Kontakt zur Umgebungsluft entstanden sind, auf der Probenoberfläche befinden. Im Detailspektrum des Sauerstoffs in Bild 4.15 c tritt ein Peak bei 531,3 eV auf, der ebenfalls einem Carbonat zugeordnet wird. Dies deckt sich mit dem ermittelten Carbonatpeak in den Detailspektren des Lithiums sowie des Kohlenstoffs. Des Weiteren tritt im Detailspektrum des Sauerstoffs bei 529,5 eV ein Peak auf, der einem Metalloxid, in dieser Arbeit dem Cobaltoxid, zugeordnet wird. Das Detailspektrum des Cobalts in Bild 4.15 d zeigt neben dem Hauptpeak bei 779,8 eV den dazugehörigen Satelliten bei 789,8 eV. Diese Ausprägung des $\text{Co}2p_{3/2}$ -Peaks mit zugehörigem Satelliten ist nach Dupin *et al.* charakteristisch für die Oxidationsstufe +III des Cobalts, was gemäß der Summenformel $\text{Li}^{\text{I}}\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2^{\text{II}}$ auf LiCoO_2 hinweist [106, 107]. Dies deckt sich mit dem Detailspektrum des Sauerstoffs, das ebenfalls auf Cobaltoxid hindeutet. Daraus lässt sich ableiten, dass in der untersuchten Probe LiCoO_2 ohne ein großes Lithiumdefizit oder einen starken Lithiumüberschuss vorliegt. In Tabelle 4.4 sind alle detektierten Peaks mit ihrer jeweiligen Zuordnung aufgeführt.

Bis auf wenige Ausnahmen, welche im Labor des Fachgebiets Oberflächenforschung der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt wurden, ist es in dieser Arbeit nicht möglich, die chemische Charakterisierung mit XPS *in situ* durchzuführen, d. h.

Tabelle 4.4: Zuordnung der detektierten Peaks aus den Kohlenstoff-, Lithium-, Sauerstoff- und Cobaltdetailspektren.

	Kohlenstoff	Lithium	Sauerstoff	Cobalt
Li_2CO_3	288,4 eV	55 eV	531,3 eV	–
Organik	284,8 eV	–	–	–
interkaliertes Lithium	–	54,3 eV	–	–
Co_2O_3	–	–	529,5 eV	779,8 eV 789,8 eV

ohne vorherigen Vakuumbruch, so dass sich die Oberflächenstöchiometrie durch den Kontakt mit der Umgebungsluft verändert. Daher kann aus den ermittelten Detailspektren an der Oberfläche nicht die atomare Konzentration der einzelnen Elemente in der LiCoO_2 -Schicht berechnet werden, sondern nur anhand des Bindungszustandes von Cobalt an der Oberfläche auf interkaliertes Lithium und somit LiCoO_2 geschlossen werden. Das Erstellen eines Tiefenprofils der LiCoO_2 -Schicht, wobei durch abwechselndes Sputterätzen eines Grabens und Aufnahme eines XPS-Spektrums am Sputtergrund Informationen in verschiedenen Tiefen des Materials erhalten werden können, verändert die LiCoO_2 -Schicht derart, dass daraus keine verwertbaren Ergebnisse gewonnen werden können: An der Oberfläche handelt es sich um Co^{3+} , das durch den Hauptpeak des Cobalts bei 779,8 eV (A) und den dazugehörigen Satelliten bei 789,8 eV (A') bestimmt wird. Durch das Rücksputtern verändert sich der Oxidationszustand des Cobalts zu Co^{2+} , was aus der Verschiebung des Satelliten (B') auf 785,7 eV hervorgeht; die Bindungsenergie des $\text{Co}2p_{3/2}$ -Peaks (B) bleibt unverändert (vgl. Bild 4.16) [149–151]. Das Erscheinen von Co^{2+} ist ein Indiz für die Bildung von Co_3O_4 , bei dem 1/3 der Cobaltatome als Co^{2+} und 2/3 als Co^{3+} vorliegen, und damit ein Zeichen für ein Lithium- sowie Sauerstoffdefizit in der Schicht. Demnach werden durch den Energieeintrag während des Rücksputterns Lithium- und Sauerstoffatome bevorzugt aus der LiCoO_2 -Schicht herausgeschlagen, so dass es am Sputtergrund zu einem lokalen Lithium- bzw. Sauerstoffdefizit kommt. Aufgrund der geringen Eindringtiefe bei XPS handelt es sich bei dem detektierten Defizit demnach um ein Messartefakt.

Die Veränderung der LiCoO_2 -Schicht durch die Erstellung eines Tiefenprofils hat zur Folge, dass XPS-Messungen nur an der Probenoberfläche durchgeführt werden können. Zudem kann hier auch nur die Oxidationsstufe des Cobalts zuverlässig bestimmt werden, da aufgrund der Reaktion der Oberfläche mit Luft ein Teil des Lithiums in

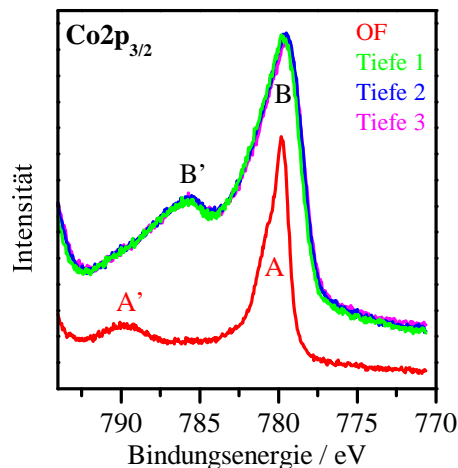


Bild 4.16: XPS-Detailspektren des Cobalt-Peaks der Probe aus Bild 4.15 in verschiedenen Sputtertiefen (OF: Oberfläche).

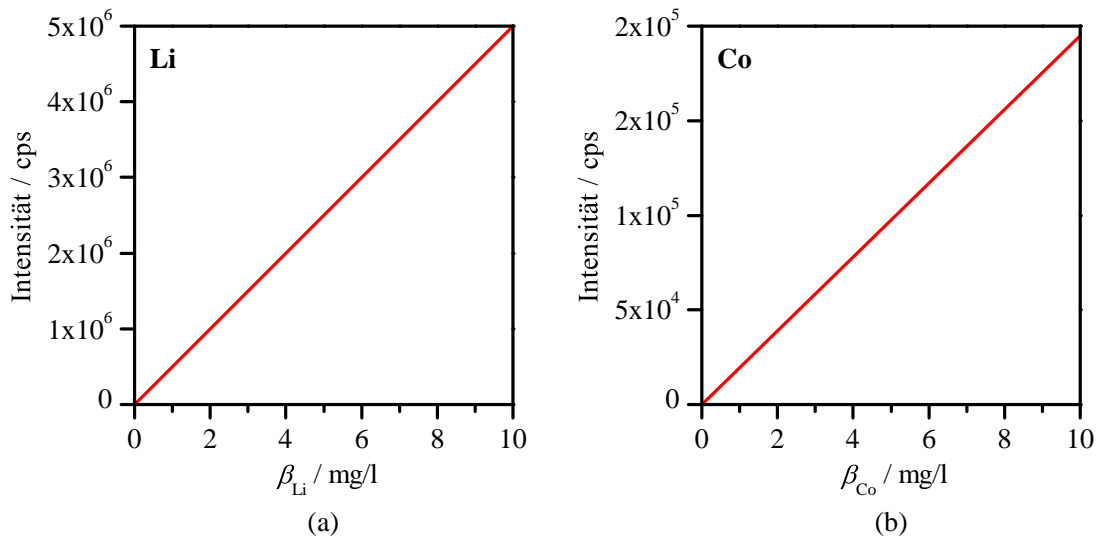


Bild 4.17: Kalibriergeraden von Lithium und Cobalt zur Auswertung des aufgenommenen Spektrallinien (cps: *counts per second*, Zählimpulse pro Sekunde).

Li_2CO_3 oder andere lithiumhaltigen Verbindungen übergeht, wie in Bild 4.15 zu erkennen. Deshalb wird zusätzlich das Li/Co-Verhältnis in der gesamten Schicht mittels ICP-OES bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Zur Berechnung des Lithium- und Cobaltgehalts werden Kalibriergeraden ermittelt, die für Lithium und Cobalt in Bild 4.17 dargestellt sind. Über die Intensitäten der Spektrallinien von Lithium und Cobalt bzw. den Flächen unter den Peaks ergibt sich aus den entsprechenden Kalibriergeraden die Massenkonzentration β . Daraus sowie mit den jeweiligen molaren Massen M und dem in Abschnitt 3.2.2 genannten Gesamtvolumen der Lösung von $V = 25 \text{ ml}$ wird mit Gleichung 3.2 die Stoffmenge n berechnet. Die relevanten Werte sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Für die Messung aus Tabelle 4.5 ergibt sich $n_{\text{Li}} : n_{\text{Co}} = 0,995$. Unabhängig von den Sputterparametern liegt dieses in der vorliegenden Arbeit immer im Bereich $0,995 \dots 1,13$. Aus diesen Ergebnissen geht jedoch nicht hervor, ob es sich um interkaliertes Lithium handelt oder ob sich in der Schicht Fremdphasen wie Lithiumoxid oder Lithiumcarbonat befinden. Aus diesem Grund muss zusätzlich zu den chemischen

Tabelle 4.5: Bestimmung der Stoffmenge von Lithium und Cobalt einer LiCoO_2 -Schicht mittels ICP-OES und nach Gleichung 3.2.

	$M / \text{g/mol}$	$\beta / \text{mg/l}$	n / mol
Li	6,94	0,244	$8,79 \cdot 10^{-7}$
Co	58,93	2,083	$8,84 \cdot 10^{-7}$

Analysen immer eine strukturelle Charakterisierung erfolgen: Erst wenn mit XPS Co^{3+} an der Oberfläche detektiert wird und die ICP-OES-Messung ein Stoffmengenverhältnis $n_{\text{Li}} : n_{\text{Co}} \approx 1$ ergibt und zudem die strukturelle Charakterisierung mittels XRD und Raman-Spektroskopie die gewünschte HT-Phase der LiCoO_2 -Schicht zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um stöchiometrisches LiCoO_2 bzw. nahezu stöchiometrisches $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ handelt. Aufgrund der Kontamination der Probenoberfläche durch den Kontakt mit der Umgebungsluft und der damit verbundenen Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Probenzusammensetzung kann das Vorhandensein von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ nicht vollständig ausgeschlossen werden.

4.2.3 Auswahl der Sputterparameter

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Einflüsse der verschiedenen Sputterparameter gezeigt und diskutiert. Den stärksten Einfluss hat neben der Temperatur – ob als Substrattemperatur während der Sputter-Deposition oder in einem nachfolgenden, separaten Tempersschritt – die Beschaffenheit des Substrats. Aus den Ergebnissen der zuvor beschriebenen Experimente werden die in Tabelle 4.6 aufgeführten Parameter für die Abscheidung von dünnen LiCoO_2 -Schichten auf zwei- wie auch dreidimensionalen Substraten festgelegt.

Tabelle 4.6: Sputterparameter zur Herstellung dünner LiCoO_2 -Schichten.

Parameter	Einheit	Wert
Ar-Fluss	sccm	9
O ₂ -Fluss	sccm	3
Leistung	W	300
Druck	mbar	$8 \cdot 10^{-3}$

Es wird ohne aktive Substratheizung gesputtert, die Temperatur stellt sich durch die Ionisierungsenergie des Plasmas ein. Die aus den genannten Parametern resultierende Abscheiderate beträgt $0,1 \mu\text{m/h}$. Die Abscheidung einer $0,8 \mu\text{m}$ dicken LiCoO_2 -Schicht dauert demnach acht Stunden. Aufgrund der inhomogenen Abscheidung der Sputteranlage ist die Schichtdicke am Rand ca. 25 % geringer als in der Mitte des Wafers. Eine Reduzierung der Schichtdickeninhomogenität kann durch rotierende Substrathalter und Einsatz einer Rotationskorrekturblende erreicht werden.

Nach erfolgter Abscheidung werden die LiCoO_2 -Proben einem zweistündigen Tempersschritt bei 700°C in Sauerstoffatmosphäre unterzogen, um die gewünschte HT-Phase auszubilden.

4.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Herstellung von Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien wird in diesem Kapitel ein geeigneter Batterieaufbau ausgewählt. Dazu werden insbesondere bei der Auswahl des Kathoden-Stromsammlers neben materialspezifischen Eigenschaften auch prozesstechnische Randbedingungen berücksichtigt: Aufgrund der Temperung der LiCoO_2 -Schicht bei 700°C wird das temperaturstabile Platin als Stromsammler gewählt, da dieses den Temperaturen standhält. Für die Platinschicht wird durch vorheriges Aufrauen der SiO_2 -Isolationsschicht sowie durch eine geringe Schichtdicke von $0,2\ \mu\text{m}$ eine gute Haftung erzielt. Auf dem ausgewählten Substrataufbau werden dann mittels RF-Magnetron-Sputtern LiCoO_2 -Schichten abgeschieden und chemisch sowie strukturell charakterisiert. Dabei werden insbesondere der Einfluss der Temperatur während der Abscheidung bzw. in einem separaten Tempersschritt, die Auswirkungen des Arbeitsdrucks während des Sputterns sowie der Substrateinfluss bzw. der Einfluss derjenigen Schicht, auf die das LiCoO_2 abgeschieden wird, auf die sich ausbildende Kristallorientierung der LiCoO_2 -Schichten bestimmt. Abhängig von der Temperatur und vom Arbeitsdruck weist die LiCoO_2 -Schicht unterschiedliche Morphologien auf. Zusätzlich wirkt sich der Arbeitsdruck stark auf die resultierende Abscheiderate aus. Die Kristallorientierung der LiCoO_2 -Schicht wird in dieser Arbeit ausschließlich durch die Beschaffenheit des Substrats bzw. der obersten Schicht des Substrataufbaus beeinflusst. Mit dem hier ausgewählten Schichtaufbau weist das LiCoO_2 unabhängig von den Sputterparametern und der Schichtdicke stets eine (003)-Vorzugsorientierung auf. Die Ergebnisse der chemischen Analyse zeigen keine Abhängigkeit von den LiCoO_2 -Präparationsbedingungen. Aus den Ergebnissen dieses Kapitels werden Sputterparameter für LiCoO_2 -Dünnschichten abgeleitet. Damit ist ein Abscheideverfahren zur Herstellung stöchiometrischer LiCoO_2 -Schichten bzw. nahezu stöchiometrischer $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Schichten definiert. Mit diesem Prozess hergestellte LiCoO_2 -Schichten werden ebenfalls elektrochemisch charakterisiert. Die Ergebnisse werden zusammen mit dem Vergleich zwischen 2D- und 3D-Batterien in Kapitel 7 diskutiert.

Mit dem ausgewählten Schichtaufbau und dem festgelegten Prozess können nun zweidimensionale Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien hergestellt werden. Für dreidimensionale Batterien ist noch eine geeignete Substratstruktur auszuwählen, was Gegenstand des nachfolgenden Kapitels ist.

5 Substratstrukturierung für 3D-Batterien

Zur Herstellung dreidimensionaler Dünnschichtbatterien gibt es grundsätzlich zwei Ansätze, die sich für die Integration in existierende ASIC- bzw. MEMS-Elemente eignen, wie auch aus dem in Kapitel 2 beschriebenen Stand der Technik hervorgeht (vgl. Bild 5.1):

1. Strukturierung des Substrats und anschließend Abscheidung der Schichten
2. Dreidimensionale Strukturierung von mindestens einer Elektrode

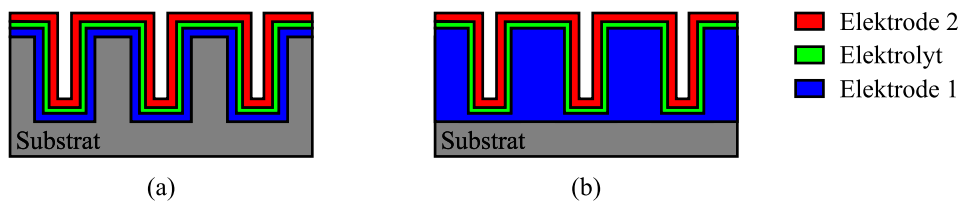


Bild 5.1: Schematische Darstellung zur Integration geeigneter Ansätze zur Herstellung dreidimensionaler Dünnschichtbatterien.

Bei vorstrukturierten Substraten werden auf diese die Elektroden sowie der Elektrolyt abgeschieden, wobei jeweils eine möglichst homogene Schichtdicke anzustreben ist. Beim zweiten Ansatz werden unstrukturierte, d. h. zweidimensionale Substrate verwendet. Dabei wird die dritte Dimension durch Umlagerung des Materials der ersten Elektrode mit einem Laser erzeugt, was jedoch nur kleine Aspektverhältnisse ermöglicht. Um höhere Aspektverhältnisse zu erreichen, wird in dieser Arbeit der erste Ansatz verfolgt: Die Herstellung von 3D-Batterien mittels strukturierten Siliziumsubstraten.

Im Folgenden werden zunächst theoretische Betrachtungen zur Auslegung der Substratstruktur für 3D-Dünnschichtbatterien sowie zum Skalierungsverhalten, d. h. zur Änderung des Aspektverhältnisses in Abhängigkeit der abgeschiedenen Schichtdicken, durchgeführt. Dabei wird von einer Schichtabscheidung durch CVD ausgegangen, das eine Beschichtung von Strukturen mit deutlich größerem Aspektverhältnis erlaubt als die Schichtabscheidung durch Sputtern. Da parallel zu dieser Arbeit die Entwicklung eines CVD-Prozesses zur Abscheidung lithiumhaltiger Materialien am Fachgebiet Oberflächenforschung der Technischen Universität Darmstadt im Rahmen einer weiteren Doktorarbeit läuft [152], steht für diese Arbeit noch kein CVD-Verfahren zur Verfügung. Deshalb werden diese Materialien durch Sputtern aufgebracht. Unter Berücksichtigung prozesstechnischer Randbedingungen, wie z. B. Kantenbedeckung durch Sput-

tern, werden anschließend die für diese Arbeit relevanten Verfahren zur Strukturierung von (100)-orientierten Siliziumsubstraten vorgestellt und die damit erzielten Vergrößerungen der Substratoberfläche bestimmt. Die Ergebnisse werden diskutiert und eine für diese Arbeit geeignete Substratstruktur ausgewählt.

5.1 Theoretische Betrachtungen

Die Auslegung der dreidimensionalen Substratstruktur hat einen entscheidenden Einfluss auf den erreichbaren Oberflächenzuwachs und damit auf die Kapazitätssteigerung bei 3D-Dünnschichtbatterien. Neben der Strukturform in der Ebene, d. h. die geometrische Strukturordnung bei Draufsicht auf das Substrat, wirkt sich auch die Art der Strukturübertragung in das Substrat auf die Vergrößerung der aktiven Oberfläche aus. Allgemein ergibt sich bei Strukturierung mit identischen Strukturen der relative Oberflächengewinn $G_{A,rel}$ bezogen auf die projizierte Grundfläche A_{2D} aus der zusätzlichen Mantelfläche A_M der dreidimensionalen Strukturen zu (vgl. Bild 5.2):

$$G_{A,rel} = \frac{1}{A_{2D}} \sum_{i=1}^{n_S} A_{M_i} = n_S \frac{A_M}{A_{2D}} \quad (5.1)$$

$$A_M = U_S \cdot h_S$$

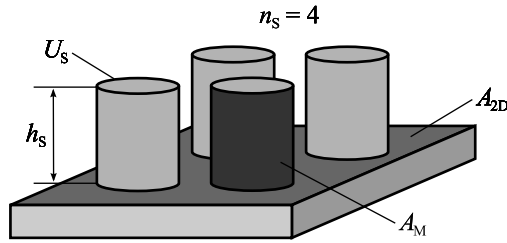


Bild 5.2: Oberflächenzuwachs durch zusätzliche Mantelfläche bei strukturierten Substraten.

Hierbei ist n_S die Anzahl der Strukturen, U_S sowie h_S sind ihr Umfang und ihre Höhe bzw. Tiefe. Letztere wird maßgeblich durch das verwendete Strukturierungsverfahren bestimmt. Nach Gleichung 5.1 wird der relative Oberflächengewinn maximal, wenn die Summe der Umfänge aller Strukturen pro Grundfläche, also $n_S \cdot U_S$, maximal ist. Der Umfang der Strukturen ist durch die Wahl der Strukturform in der Ebene vorgegeben.

Basierend auf den Ergebnissen von Berghoff [153] werden im Folgenden die theoretischen Betrachtungen zur Auslegung strukturierter Substrate für dreidimensionale Dünnschichtbatterien diskutiert. Dabei werden zunächst verschiedene Muster zur

Strukturierung in der Ebene hinsichtlich ihrer Packungsdichte auf der Grundfläche bewertet und anschließend die Übertragung dieser Strukturen in das Volumen betrachtet. Abschließend werden zu beachtende Randbedingungen bei der Herstellung der Strukturen aufgezeigt und deren Einfluss diskutiert.

5.1.1 Varianten zur Substratstrukturierung

Bei gegebenem Strukturumfang U_S führt eine möglichst große Packungsdichte der Strukturen, d. h. maximale Anzahl an Strukturen n_S pro Grundfläche, zu einer Maximierung des relativen Oberflächengewinns. Dies wird durch eine Minimierung des Flächenanteils, der nicht zur Vergrößerung der Oberfläche beiträgt, erzielt. Hexagonale, quadratische und rechteckige Formen können dieses Kriterium sehr gut erfüllen. Wie in Bild 5.3 dargestellt, ist die Fugenbreite b_S bei diesen Formen stets gleich breit. Bei einem Kreismuster dagegen ist b_S nicht konstant, d. h. insbesondere zwischen drei nebeneinander angeordneten Kreisen ist b_S besonders groß. Dies führt zu einem größeren Grundflächenanteil als bei hexagonalen oder quadratischen Formen, der nicht zur Oberflächenvergrößerung beiträgt und dadurch den erzielbaren Oberflächengewinn reduziert.

Zur Bestimmung des relativen Oberflächengewinns $G_{A,rel}$ wird jeweils eine Teilfläche des Musters betrachtet, die auf der Grundfläche A_{2D} angeordnet wird (schraffiert dargestellt in Bild 5.3). Die Fugen stellen die Substratstruktur dar und die weißen Zwischenräume b_G die geätzten Gräben zwischen den Strukturen. In diesem Fall entspricht die Mantelfläche der Innenfläche des Grabens. Des Weiteren steigt das Verhältnis von Umfang zur Fläche einer geometrischen Form mit kleiner werdender Fläche. Demnach sollten die geometrischen Formen, d. h. b_G , die später ins Volumen übertragen werden, möglichst klein ausgelegt werden. Der relative Oberflächengewinn für die hexagonalen und quadratischen Strukturen ergibt sich nach Gleichung 5.2. Dieser ist für beide geometrischen Formen gleich, da sie die höchst mögliche Packungsdichte aufweisen. Für kreisförmige Muster wie aus Bild 5.3 c gilt dagegen der Zusammenhang zwischen Oberflächengewinn und Graben- bzw. Strukturabmessungen aus Gleichung 5.3.

$$G_{A,rel,hex} = 4 \cdot \frac{b_G \cdot h_S}{(b_G + b_S)^2} \quad (5.2)$$

$$G_{A,rel,kreis} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{b_G \cdot h_S}{(b_G + b_S)^2} \quad (5.3)$$

Aus den Gleichungen 5.2 und 5.3 ist ersichtlich, dass der relative Oberflächengewinn bei kreisförmiger Strukturierung 9% geringer ist als derjenige, der mit hexagonalen

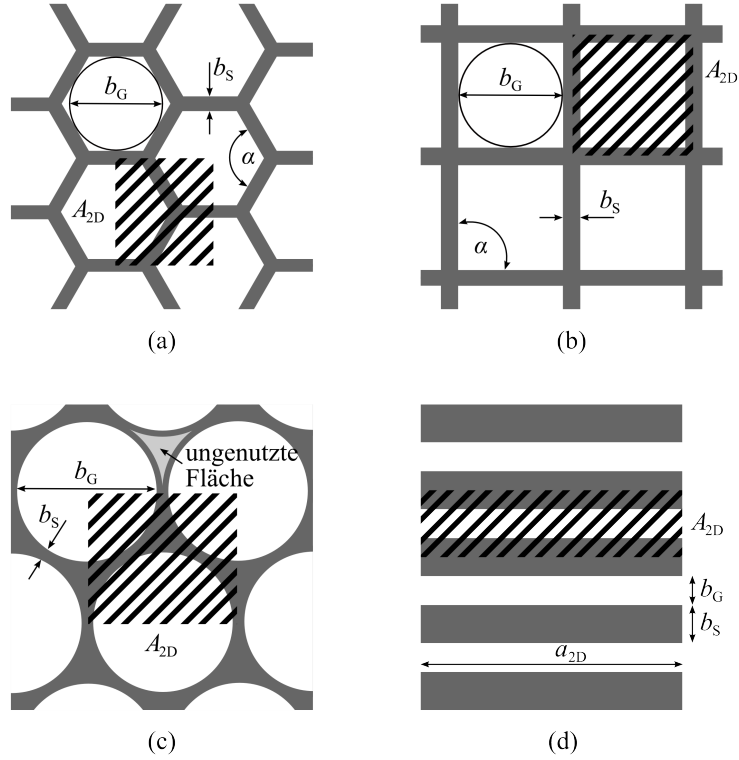


Bild 5.3: Strukturanordnung in der Ebene: (a) Hexagone, (b) Quadrate, (c) Kreise und (d) rechteckige Gräben. Hier stellen die grauen Bereiche b_S (Fugen) die Substratstruktur dar und die weißen Zwischenräume b_G die geätzten Gräben zwischen den Strukturen. Die zur Berechnung des Oberflächengewinns herangezogene Grundfläche A_{2D} ist schraffiert dargestellt.

oder quadratischen Strukturen erreicht werden kann. Des Weiteren gilt für rechteckige Gräben (Bild 5.3 d), deren Länge der Kantenlänge von A_{2D} entspricht:

$$G_{A,rel,recht} = \frac{2 \cdot h_S}{(b_G + b_S)} \quad (5.4)$$

Die detaillierten Herleitungen der Gleichungen 5.2 bis 5.4 ist in Anhang C aufgeführt.

Die erzielbaren relativen Oberflächengewinne hängen alle von der Grabenbreite b_G , der Struktur- bzw. Fugenbreite b_S sowie der Strukturtiefe h_S ab. Unter der Annahme, dass das Aspektverhältnis einer Struktur durch den Ätzprozess vorgegeben ist, wird dieses aus Gleichungen 5.2 bis 5.4 gezogen. Damit ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $G_{A,rel}$ und dem vom Aspektverhältnis unabhängigen Formfaktor F , der nur durch das Verhältnis $S = \frac{b_S}{b_G}$ bestimmt ist. In Gleichung 5.5 ist dies für die hexagonale

bzw. quadratische Strukturform gegeben. Darin ist $AR = \frac{h_S}{b_G}$ das Aspektverhältnis, welches das Verhältnis von Strukturtiefe bzw. -höhe zur Strukturbreite (Grabenbreite) angibt. Für die rechteckige und kreisförmige Strukturierung sind die Zusammenhänge für die jeweiligen Formfaktoren in Anhang C hinterlegt.

$$G_{A,rel,hex} = 4 \cdot \frac{b_G \cdot h_S}{(b_G + b_S)^2} \cdot \frac{\frac{1}{b_G^2}}{\frac{1}{b_G^2}} = AR \cdot \underbrace{\frac{4}{(1+S)^2}}_F \quad (5.5)$$

Der Formfaktor F ist für die hexagonalen, kreisförmigen sowie rechteckigen Strukturformen in Bild 5.4 als Funktion von $S = \frac{b_S}{b_G}$ dargestellt. Da der relative Oberflächengewinn für die hexagonalen und quadratischen Strukturformen identisch ist, ist dementsprechend auch der Formfaktor in Abhängigkeit von $\frac{b_S}{b_G}$ gleich (vgl. Gleichung 5.5). Für kleine Werte für $\frac{b_S}{b_G}$ konvergiert F für alle drei Formfaktoren gegen sein Maximum. Da $G_{A,rel}$ bei gegebenem Aspektverhältnis AR proportional zu F ist, ist für einen großen relativen Oberflächengewinn das Verhältnis $\frac{b_S}{b_G}$ möglichst klein zu wählen, idealerweise kleiner als 0,1, da dann bereits ca. 83 % des maximalen relativen Oberflächengewinns $G_{A,rel}$ erreicht sind.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die hexagonale Strukturform der Kreis- oder Rechteckenform vorzuziehen ist, da sie die höchste Packungsdichte aufweist. Sie ist auch der quadratischen Form vorzuziehen, da sie keine rechten Winkel aufweist, die – abhängig von der Ausführung der Substratstruktur – keine konforme Beschichtung erlauben.

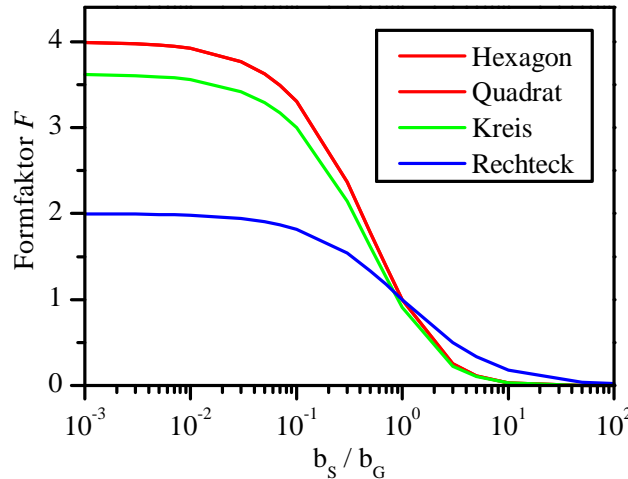


Bild 5.4: Formfaktor als Funktion des Verhältnisses $\frac{b_S}{b_G}$.

5.1.2 Randbedingungen für die Strukturauslegung

Nach der Vorstellung und dem Vergleich möglicher Strukturierungsvarianten müssen diese nun ins Volumen übertragen werden. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten: ein Säulen- bzw. ein Lochmuster (vgl. Bild 5.5). Eine Diskussion der Vor- und Nachteile von Loch- bzw. Säulenmustern erfolgt im Anschluss an die Darlegung der Randbedingungen bei der Strukturauslegung.

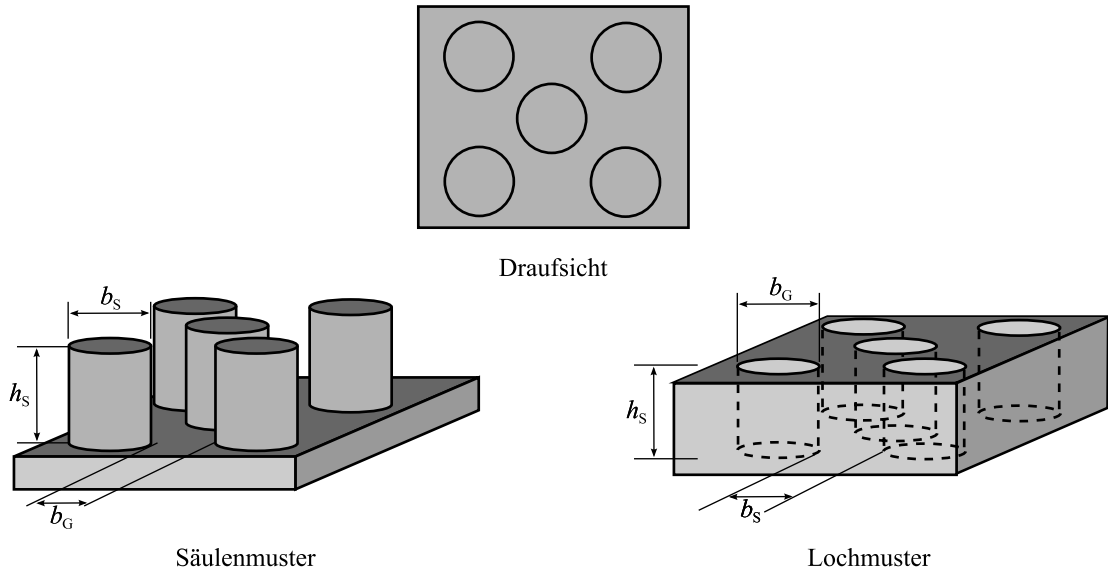


Bild 5.5: Schematische Darstellung der Übertragung eines Lochmusters ins Volumen (für andere Strukturformen gilt entsprechendes).

Wie zuvor erwähnt, sollten die ins Substrat zu übertragenden Formen möglichst klein sein. Demnach sind bei der Auslegung der Substratstrukturen für dreidimensionale Dünnschichtbatterien prozesstechnische Randbedingungen, wie etwa das Auflösungsvermögen der Photolithographie, mit dem gewählten Ätz- bzw. Strukturierungsverfahren erzielbare Aspektverhältnisse und Kantensteilheiten sowie Kantenbedeckungseigenschaften des Beschichtungsprozesses zu berücksichtigen. Die Beschichtung der strukturierten Substrate für dreidimensionale Batterien soll in einem CVD-Prozess erfolgen. Die Struktur- und die Grabenbreite b_s und b_G sind durch das Ätzverfahren und durch die Kantenbedeckung im CVD-Prozess beschränkt. Es gilt:

$$b_G \geq b_{G,\min} \quad \text{und} \quad b_s \geq b_{s,\min} \quad (5.6)$$

Abhängig von der Anisotropie des Ätzprozesses ist $b_{s,\min}$ so zu wählen, dass trotz seitlicher Unterätzung die Substratstruktur nicht durchätzt wird (vgl. Lochmuster in

Bild 5.5). Die Anisotropie A ist ein Maß für die Richtungsabhängigkeit des Ätzprozesses, sie ist definiert als:

$$A = 1 - \frac{r_{\text{lateral}}}{r_{\text{vertikal}}} \quad (5.7)$$

Hierbei sind r_{lateral} und r_{vertikal} die Ätzraten in lateraler bzw. vertikaler Richtung. Des Weiteren muss der Durchmesser des Loches $b_{\text{G,min}}$, der durch den Abscheideprozess vorgegeben ist, eine möglichst konforme Schichtabscheidung gewährleisten. Die Konformität K beschreibt dabei das Verhältnis von vertikaler zu horizontaler Abscheiderate R [98] (vgl. hierzu Bild 5.6):

$$K = \frac{R_{\text{vert}}}{R_{\text{hor}}} \quad (5.8)$$

Sie wird sowohl durch Parameter, wie Gasdurchsatz, Temperatur und Druck, des CVD-Prozesses, sowie durch die Breite der Grabenstruktur oder der offenen Oberfläche bei der Abscheidung beeinflusst.

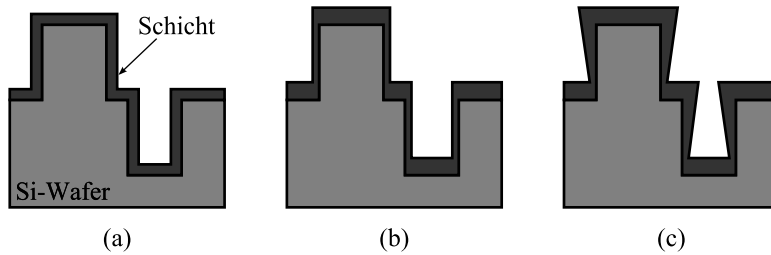


Bild 5.6: Schematische Darstellung der Konformität für (a) $K = 1$ (konform), (b) $K = 0,5$ und (c) ungleichmäßigen vertikalen Beschichtung eines strukturierten Substrats (nach [98]).

Für eine ausgewählte Substratstrukturierung, z. B. hexagonales Lochmuster, ist der Oberflächengewinn bei gleichem Aspektverhältnis unabhängig von den absoluten Abmessungen b_{G} bzw. h_{S} . In Bild 5.7 sind Gräben mit zwei unterschiedlichen Aspektverhältnissen dargestellt. Werden diese Gräben nun im CVD-Verfahren beschichtet, steigt das Aspektverhältnis durch die Schichtabscheidung. Nimmt man eine konforme Beschichtung ($K = 1$) an, so bleibt die Tiefe des Grabens unverändert, wohingegen die Grabenbreite um die doppelte Schichtdicke abnimmt:

$$b_{\text{G},1} = b_{\text{G},0} - 2d_{\text{Schicht}} \quad (5.9)$$

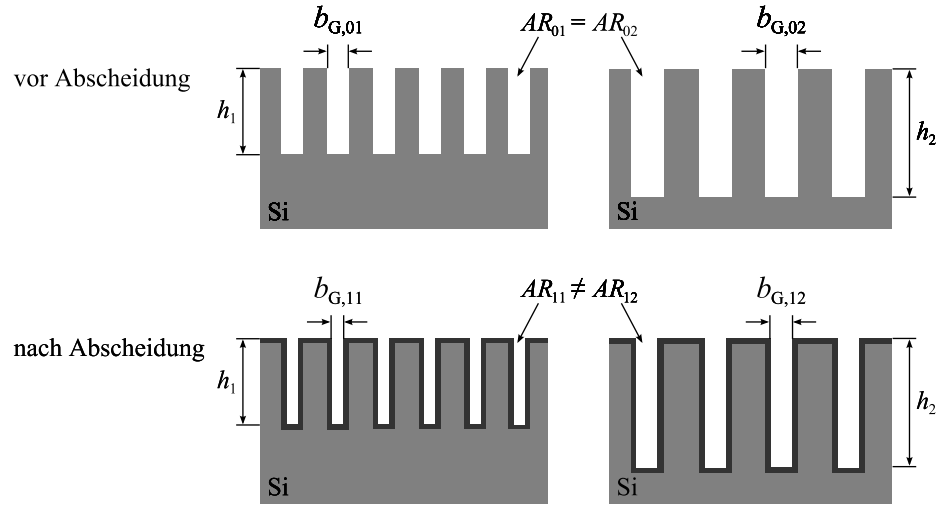


Bild 5.7: Gleicher Oberflächengewinn bei gleichem Ausgangsaspektverhältnis mit unterschiedlichen Grabenbreiten- und -tiefen und Veränderung des Aspektverhältnisses nach Schichtabscheidung.

Je nach Ausgangsbreite des Grabens $b_{G,0}$ sowie seiner Tiefe h ist die Zunahme des Aspektverhältnisses unterschiedlich stark. Für kleine $b_{G,0}$ wirkt sich die Verringerung der Grabenbreite stärker auf das Aspektverhältnis aus als bei großen $b_{G,0}$. In Bild 5.8 ist die Änderung des Aspektverhältnisses für Grabenbreiten $b_{G,0} = 5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$ über der Dicke d_{Schicht} der abgeschiedenen Schicht bei einem Ausgangsaspektverhältnis $AR = 15 : 1$ dargestellt. Bei der Herstellung einer Batterie würde d_{Schicht} der Gesamtdicke aller abzuschheidenden Batterieschichten, d. h. Isolation, Stromsammeler, Elektroden und Elektrolyt, entsprechen. Für die Berechnungen werden beispielhaft Schichtdicken von $1\text{ }\mu\text{m}$ für die Kathode, $0,1\text{ }\mu\text{m}$ für den Elektrolyten und $0,4\text{ }\mu\text{m}$ für die Anode angenommen, weitere Schichten aus dem Batterieaufbau werden hier nicht berücksichtigt. Bei diesen theoretisch angenommenen Schichtdicken hat sich für $b_{G,0} = 5\text{ }\mu\text{m}$ das Aspektverhältnis nach Abscheidung der ersten Schicht (in dem Beispiel aus Bild 5.8 ist das die Kathode) bereits um 67 % von $AR = 15 : 1$ auf $AR = 25 : 1$ erhöht. Demnach beträgt das Startaspektverhältnis in dem Beispiel für die Abscheidung des Elektrolyten jetzt $AR = 25 : 1$. Nach Abscheidung des $0,1\text{ }\mu\text{m}$ dicken Elektrolyten beträgt das Aspektverhältnis bereits $AR = 27 : 1$.

Dieses Beispiel zeigt, dass der relative Oberflächengewinn bei gleichem Aspektverhältnis zwar unabhängig von den absoluten Abmessungen b_G bzw. h_s ist, jedoch die Abmessungen selbst Einfluss auf die Zunahme des Aspektverhältnisses durch Schichtabscheidung haben. Diese Aspektverhältniszunahme mit steigender Gesamtschichtdicke ist demnach bei der Auslegung der Grabenbreiten und -tiefen zu berücksichtigen. Wenn Kantenbedeckungseigenschaften des zu verwendenden Beschichtungsprozesses bekannt sind, ist das Aspektverhältnis für die Abscheidung der letzten Schicht (hier

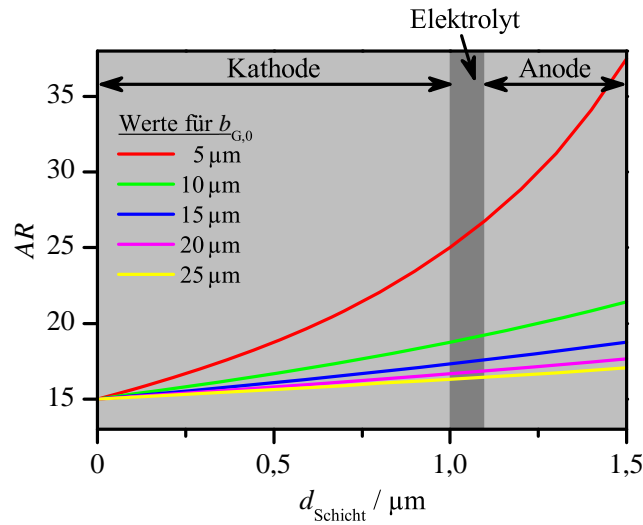


Bild 5.8: Zunahme des Aspektverhältnisses in Abhängigkeit der abgeschiedenen Schichtdicke. Beispielfall sind hier Schichtdicken von 1 μm für die Kathode, 0,1 μm für den Elektrolyten und 0,4 μm für die Anode angenommen, weitere Schichten aus dem Batterieaufbau sind nicht berücksichtigt.

im Beispiel die Anode) so zu wählen, dass noch eine möglichst konforme Abscheidung möglich ist. Von diesem Aspektverhältnis ausgehend wird dann zurückgerechnet auf das Startaspektverhältnis bzw. die Grabenbreite und -tiefe, mit der das Substrat strukturiert werden soll:

$$AR_0 = AR_1 \cdot \frac{b_{G,0} - 2(d_{\text{Schicht}} - d_{\text{Anode}})}{b_{G,0}} \quad (5.10)$$

Wird angenommen, dass die ursprüngliche Grabenbreite $b_{G,0} = 5 \mu\text{m}$ beträgt und ein Startaspektverhältnis für die Anodenabscheidung von $AR_1 = 20 : 1$ noch eine konforme Kantenbedeckung erlaubt, so ergibt sich mit $d_{\text{Schicht}} - d_{\text{Anode}} = 1,1 \mu\text{m}$ $AR_0 = 11 : 1$. Durch die Abscheidung der Kathode sowie des Elektrolyten verdoppelt sich demnach das Aspektverhältnis für die genannten Abmessungen. Für $b_{G,0} = 25 \mu\text{m}$ ergibt sich dagegen für das Startaspektverhältnis für die Kathode $AR_0 = 18 : 1$, d. h. durch die Abscheidung der Schichten verändert sich in diesem Fall das Aspektverhältnis nur geringfügig.

Des Weiteren ist zu beachten, dass sich bei einem realen Beschichtungsprozess nicht nur die Schichtabscheidung in horizontaler und vertikaler Richtung unterscheidet, sondern dass es auch zu Schichtdickenschwankungen zwischen Grabenboden und Substratoberfläche kommt. Zur Untersuchung dieses Effekts werden strukturierte Siliziumwafer mit einem Hochtemperatur- SiO_2 (*High Temperature Oxide, HTO*) beschichtet, da zum

Zeitpunkt dieser Arbeit noch kein CVD-Prozess zur Abscheidung lithiumhaltiger Materialien zur Verfügung steht. Die Schichtdicke beträgt, in Anlehnung an das Beispiel aus Bild 5.8, $1,5\ \mu\text{m}$ und soll die Gesamtdicke einer Dünnschichtbatterie abbilden. Es werden unterschiedliche Grabenbreiten $b_{G,0}$ gleichzeitig in einem Ätzschritt hergestellt. Durch die unterschiedliche Größe der Maskenöffnungen weisen die Gräben auch unterschiedliche Tiefen auf. Die resultierenden Aspektverhältnisse sind $AR_0 \leq 15 : 1$. Das Verhältnis von Schichtdicke am Grabenboden zur Substratoberfläche in Abhängigkeit des Anfangsaspektverhältnisses AR_0 ist in Bild 5.9 a für $b_{G,0} = 5$ und $6\ \mu\text{m}$ dargestellt. Für $AR_0 = 15 : 1$ beträgt die Schichtdicke am Grabenboden d_{Boden} noch ca. 70 % der Schichtdicke an der Oberfläche d_{OF} . Mit sinkendem Startaspektverhältnis nimmt die relative Schichtdickenabnahme zwischen Grabenboden und Oberfläche ab. Bei $AR_0 = 1 : 1$ beträgt $\frac{d_{\text{Boden}}}{d_{\text{OF}}} = 85 \dots 90\ \%$.

Damit die relative Schichtdickenabnahme für jede einzelne Batterieschicht bei Herstellung einer 3D-Dünnschichtbatterie etwa gleich groß ist, sind die Grabenabmessungen so zu wählen, dass die Änderung des Aspektverhältnisses nach Abscheidung einer $1,5\ \mu\text{m}$ dicken Schicht möglichst gering ist. In den durchgeführten Beschichtungsversuchen mit HTO beträgt die Schwankung der HTO-Dicke an der Substratoberfläche 2 %. Dies wird als Grenzwert für die Änderung der relativen Schichtdickenabnahme zwischen Grabenboden und Oberfläche für die Abscheidung der jeweils nachfolgenden Schicht festgelegt:

$$\Delta \frac{d_{\text{Boden}}}{d_{\text{OF}}} = \left(\frac{d_{\text{Boden}}}{d_{\text{OF}}} \right)_{\text{nach Abscheidung}} - \left(\frac{d_{\text{Boden}}}{d_{\text{OF}}} \right)_{\text{vor Abscheidung}} \leq 2\ \% \quad (5.11)$$

Aus Bild 5.9 a lässt sich ablesen, dass für Startaspektverhältnisse $AR > 10 : 1$ die relative Schichtdickenabnahme $\Delta \frac{d_{\text{Boden}}}{d_{\text{OF}}}$ kleiner als 2 % ist, wenn das Aspektverhältnis nach der Schichtabscheidung höchstens 25 % größer ist als davor. Die dazu nötige Ausgangsbreite $b_{G,0}$ lässt sich anhand des Änderungsfaktors AF nach Gleichung 5.12 bestimmen. Dieser drückt das Verhältnis der Aspektverhältnisse vor und nach der Schichtabscheidung aus.

$$AF = \frac{AR_{\text{nach HTO}}}{AR_0} = \frac{b_{G,0}}{b_{G,0} - 2d_{\text{Schicht}}} \quad (5.12)$$

Hierbei ist $AR_{\text{nach HTO}}$ das Aspektverhältnis nach HTO-Abscheidung. Dabei wird angenommen, dass sich die Grabentiefe durch die Schichtabscheidung nicht verändert. Eine Steigerung des Aspektverhältnisses um maximal 25 %, d. h. $AR_{\text{nach HTO}} = 1,25 \cdot AR_0$, führt gemäß Gleichung 5.12 also zu $AF \leq 1,25$. In Bild 5.9 b ist AF als Funktion der Ausgangsgrabenbreite $b_{G,0}$ aufgetragen. Aus dem Diagramm lässt sich ablesen, dass für $b_{G,0} \geq 15\ \mu\text{m}$ $AF \leq 1,25$ gilt.

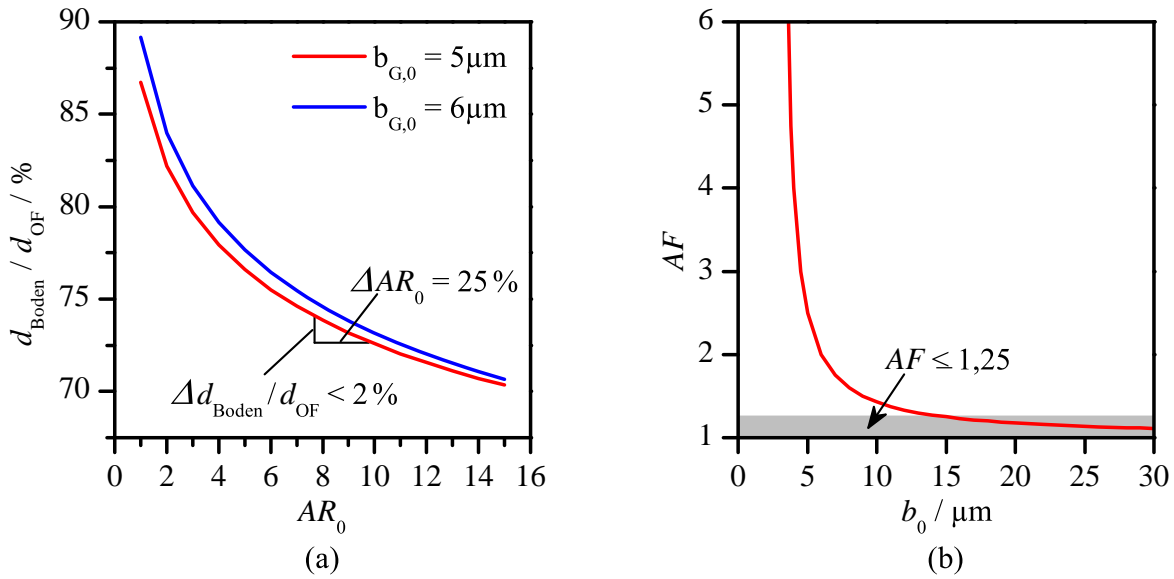


Bild 5.9: (a) Abhängigkeit des Schichtdickenverhältnisses am Grabenboden und an der Substratoberfläche vom Startaspektverhältnis AR_0 . (b) Änderungsfaktor AF als Funktion der Startgrabenbreite $b_{G,0}$.

5.1.3 Auswahl der optimalen Substratstruktur

Aus den in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Ergebnissen geht hervor, dass sich Hexagone für die Strukturform am besten eignen, da sie im Vergleich zu Kreisen oder Rechtecken die höchste Packungsdichte aufweisen. Sie sind dem quadratischen Muster vorzuziehen, da die 90° -Winkel der Quadrate im CVD-Verfahren nicht konform beschichtet werden. Außerdem ist das Loch- dem Säulenmuster vorzuziehen, da sich mit einer hexagonalen Strukturierung in der Ebene eine Substratstruktur ergibt, die Bienenwaben ähnlich ist. Es ist bekannt, dass Waben eine sehr hohe Formsteifigkeit bei geringem Materialverbrauch und allseitig hoher Biegesteifigkeit aufweisen [154]. Dies lässt kleine Werte für $S = \frac{b_s}{b_G}$ zu, wodurch wiederum der relative Oberflächengewinn steigt.

Des Weiteren sind Startaspektverhältnisse der Gräben sowie deren absolute Abmessungen zu berücksichtigen. Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.2 zeigen, dass bei den getroffenen Annahmen der Änderungsfaktor $AF \leq 1,25$ sein soll, um für jede abzuschheidende Batterieschicht eine ähnliche relative Schichtdickenabnahme zu gewährleisten. Diese Zahlenwerte gelten jedoch ausschließlich für die durchgeführte HTO-Abscheidung und müssen für den zukünftigen CVD-Prozess für lithiumhaltige Schichten neu ermittelt werden.

5.2 Verfahren zur Substratstrukturierung

Die Strukturierung von Siliziumsubstraten erfolgt durch Nass- oder Trockenätzen. Dazu wird zunächst eine Ätzmaskierung aufgebracht, die alle nicht zu ätzenden Bereiche des Wafers schützt. Abhängig vom verwendeten Ätzverfahren werden Masken aus Photolack oder sogenannte *Hardmasks* aus SiO_2 und Si_3N_4 eingesetzt, die in einem Photolithographieschritt hergestellt werden. Die wesentlichen Prozessschritte hierfür sind in Bild 5.10 dargestellt.

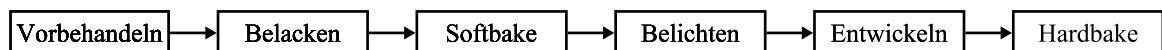


Bild 5.10: Prozessablauf der Photolithographie zur Herstellung der Ätzmaskierungen.

Zur Herstellung einer Lackmaske wird im ersten Schritt der Siliziumwafer vorbehandelt. Dazu wird er erst in einem O_2 -Plasma gereinigt und anschließend wird ein Haftvermittler (HMDS) aufgebracht. Im zweiten Schritt wird mittels *Spin Coating* ein UV-sensitiver Lack (Photoresist) auf den Siliziumwafer aufgeschleudert. Je nach Viskosität des Lacks und der eingestellten Schleuderdrehzahl stellt sich eine definierte Lackdicke ein. Mit dem in dieser Arbeit eingesetzten Positivresist AZ 6632 wird eine $3,2\,\mu\text{m}$ dicke Lackschicht aufgebracht. Anschließend wird in einem Trocknungsschritt (*Softbake*) das Lösungsmittel aus der Lackschicht getrieben. Die Temperatur und Dauer richten sich dabei nach dem verwendeten Lack und seiner Dicke. Der AZ 6632 wird bei 110°C für 1 min getrocknet. Danach muss der Resist ca. zwei Stunden rehydrieren, um ein Abplatzen des Lacks im nachfolgenden Belichtungsschritt zu vermeiden. Im dritten Schritt erfolgt mittels UV-Strahlung die Übertragung der Maskierungsstrukturen durch eine Belichtungsmaske hindurch in den Photoresist. Anschließend werden in einer Entwicklerlösung die belichteten Bereiche des Resists herausgelöst und der Wafer mit DI-Wasser gespült. Eine abschließende thermische Härtung des Resists (*Hardbake*) ist optional.

Abhängig vom verwendeten Ätzverfahren kann eine Lackmaske nicht ausreichend beständig sein, so dass eine Maske aus SiO_2 oder Si_3N_4 verwendet werden muss. Dazu wird der Siliziumwafer vor Aufbringen des Photoresists thermisch oxidiert und/oder mit Si_3N_4 beschichtet und danach auf die Vorderseite des Wafers eine Lackmaske mit dem beschriebenen Lithographieprozess aufgebracht. Anschließend wird die Oxid- bzw. Nitridschicht in einem Trockenätzschritt durch die Maske geöffnet.

Beide Arten von Ätzmaskierungen werden typischerweise nach erfolgter Siliziumstrukturierung wieder entfernt: Bei der Lackmaske erfolgt dies im Sauerstoffplasma (Strippen), die Oxid- bzw. Nitridschicht wird nasschemisch oder in einem weiteren Trockenätzschritt entfernt.

Die so erzeugten Strukturen werden anschließend mit einem Ätzverfahren in das Siliziumsubstrat übertragen. Abhängig vom verwendeten Verfahren zeigt der Ätzprozess, wie in Bild 5.11 dargestellt, ein isotropes (ungerichtetes) oder anisotropes (gerichtetes) Verhalten. Beim isotropen Ätzen ist die Ätzrate unabhängig von der Richtung, so dass auch eine seitliche Unterätzung der Maskierungsschicht erfolgt. Das resultierende Ätzprofil entspricht idealerweise einem Viertelkreis. Bei einem anisotropen Prozess ist dagegen die Ätzrate richtungsabhängig. Da sich mit einem rein isotropen Ätzprozess keine hohen Aspektverhältnisse realisieren lassen, werden solche Verfahren in der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet. Bei den anisotropen Ätzverfahren zur Strukturierung von Siliziumsubstraten unterscheidet man zwischen Nass- und Trockenätzprozessen. Bei Trockenätzprozessen erfolgt der Materialabtrag in erster Linie durch Ionenbeschuss (Sputterätzen). Dadurch entstehen senkrechte Seitenwände mit nur geringer, idealerweise keiner Unterätzung der Maskierung. Einen Sonderfall stellt das tiefe reaktive Ionenätzen dar (vgl. Abschnitt 5.2.1), bei dem ein anisotropes Ätzprofil durch mehrfach isotropes Ätzen erzeugt wird.

Beim Nassätzen wird der Wafer in ein Ätzbad getaucht, in dem es durch eine chemische Reaktion zwischen dem Silizium und der Ätzlösung zum Materialabtrag kommt. Vor allem in alkalischen Ätzbädern, wie z. B. Kaliumhydroxid (KOH), ist die Anisotropie des Ätzprozesses bei monokristallinem Silizium stark ausgeprägt [155]. Dabei wirken die (111)-Kristallebenen aufgrund ihrer deutlich geringeren Ätzraten im Vergleich zu anderen Ebenen als Ätzstopp. Je nach Orientierung des Siliziumwafers weisen die geätzten Gräben unterschiedliche Formen auf.

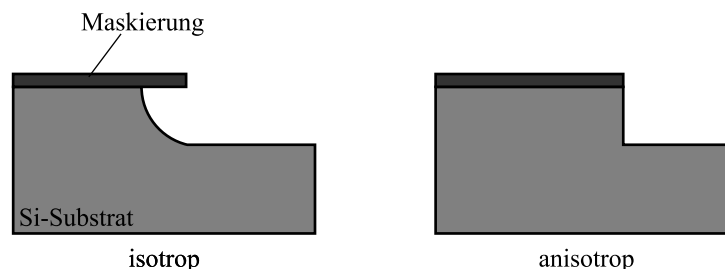


Bild 5.11: Schematische Darstellung eines isotropen und anisotropen Ätzprofils.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die in dieser Arbeit eingesetzten anisotropen Ätzprozesse zur Herstellung strukturierter Siliziumsubstrate für dreidimensionale Dünnschichtbatterien beschrieben. Es werden zwei Trockenätzprozesse vorgestellt: Das tiefe reaktive Ionenätzen zur Realisierung von Siliziumstrukturen mit senkrechten Seitenwänden, die in einem nachfolgenden Tempersschritt geglättet werden (Abschnitte 5.2.1 und 5.2.2) und ein zweistufiger Ätzprozess zur Erzeugung von Gruben mit trichterförmigem Querschnitt (Abschnitt 5.2.4). Außerdem wird in Abschnitt 5.2.3 ein klassischer nasschemischer Ätzprozess mit KOH beschrieben.

5.2.1 Tiefes reaktives Ionenätzen

Das tiefe reaktive Ionenätzen (*Deep Reactive Ion Etching, DRIE*), auch Bosch-Prozess oder *Advanced Silicon Etching* genannt, ist eine Modifikation des Reaktiven Ionenätzens (*Reactive Ion Etching, RIE*). Das Reaktive Ionenätzen ist ein Trockenätzprozess, bei dem der Materialabtrag sowohl chemisch als auch physikalisch stattfindet und dadurch eine isotrope, aber auch anisotrope Ätzung zulässt. Das Ziel der Weiterentwicklung zum DRIE ist es, durch alternierende Ätz- und Passivierzyklen anisotrope Ätzprofile mit hohen Aspektverhältnissen unabhängig von der Kristallorientierung des Siliziumwafers zu erzeugen.

Beim tiefen reaktiven Ionenätzen erfolgt der Siliziumabtrag in einem hochdichten Plasma, zu dessen Aufrechterhaltung die Energie induktiv über eine Spule (Kollimator) eingekoppelt wird (*Inductively Coupled Plasma, ICP*). Der schematische Aufbau eines ICP-Reaktors ist in Bild 5.12 dargestellt. Nach Einlassen eines reaktiven Gases in den Reaktor und kapazitives Ankoppeln einer Hochfrequenzspannung (typ. 13,56 MHz) an die Kathode (Substrathalter) wird das Plasma gezündet und es entstehen reaktive Ionen und Radikale. Im Plasma lädt sich die Kathode auf die gewünschte Biasspannung auf. Es entsteht ein statisches Feld, in dem Ionen senkrecht in Richtung des Wafers beschleunigt werden und dort für einen anisotropen Ätzabtrag sorgen. Gleichzeitig führt die chemische Reaktion der entstandenen Radikale mit dem Substratmaterial zu einer verstärkten Ätzung, allerdings mit einem kleinen isotropen Anteil.

Der schematische Ablauf des DRIE-Prozesses ist in Bild 5.13 dargestellt. Vor dem eigentlichen Ätzprozess wird auf das zu strukturierende Siliziumsubstrat eine Maskierung aus Photoresist oder SiO_2 aufgebracht (Schritt 1 in Bild 5.13). Das Verhältnis der Ätzraten von zu ätzendem Material und Maskierung wird durch die Selektivität eines Ätzprozesses beschrieben:

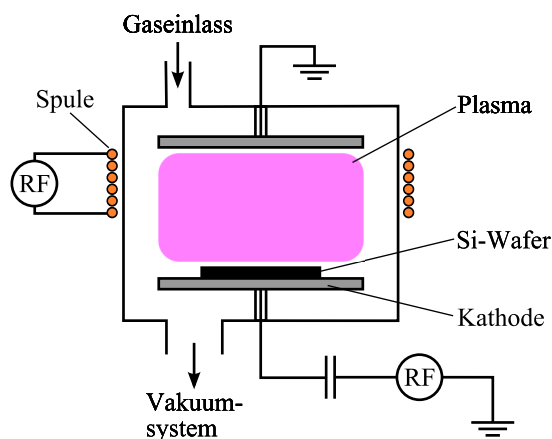


Bild 5.12: Schematischer Aufbau einer ICP-Ätzanlage basierend auf [96].

$$S = \frac{r_{\text{ätz}}}{r_{\text{mask}}} \quad (5.13)$$

Für den DRIE-Prozess beträgt sie von Silizium gegenüber Photoresist ca. 100:1, gegenüber SiO_2 sogar bis zu 200:1 [99]. Anschließend wird das reaktive Ätzgas Schwefelhexafluorid (SF_6) mit einem inerten Trägergas in die Reaktorkammer eingeleitet (Schritt 2 in Bild 5.13). Durch Zünden des Plasmas entstehen freie SF_6 -Radikale, die für einen isotropen, chemischen Ätzabtrag sorgen. Durch das statische Feld werden außerdem Ionen senkrecht in Richtung des Wafers beschleunigt und sorgen am Boden der bereits geätzten Grube für einen zusätzlichen physikalischen Ätzabtrag, der die parallel ablaufende chemische Reaktion in vertikaler Richtung beschleunigt. Im nächsten Prozessschritt erfolgt ein Umschalten auf den Passivierschritt. Dabei wird Octafluorocyclobutan (C_4F_8) in die Reaktorkammer eingeleitet, das durch Plasmapolymerisation eine Passivierung auf dem gesamten Wafersubstrat bildet. Anschließend wird erneut auf den Ätzschritt umgeschaltet. Durch den senkrechten Ionenbeschuss wird die Passivierung am Grund des Ätzgrabens aufgebrochen. Da dieser Abtrag anisotrop erfolgt, werden vertikale Kanten nicht getroffen, die Passivierung bleibt dort erhalten. Somit erfolgt der chemische, isotrope Ätzabtrag im Silizium nur am Grabenboden [97, 98]. Durch Alternieren des Ätz- und Passivierschrittes lassen sich tiefe vertikale Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen von $AR = 20 : 1$ bis $30 : 1$ und sehr guten Flankenwinkel von $90^\circ \pm 2^\circ$ herstellen [99]. Durch den schrittweisen, isotropen Ätzabtrag entstehen die charakteristischen Rippen (*ripples*, *scallops*) an den Seitenwänden der geätzten Strukturen. Bild 5.15 a zeigt REM-Aufnahmen eines mittels DRIE geätzten Grabens.

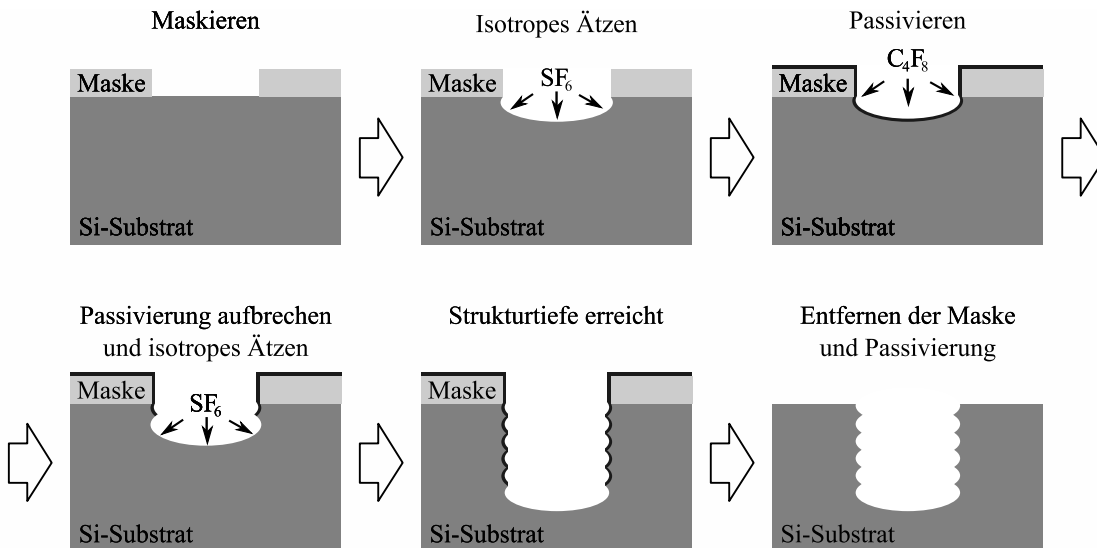


Bild 5.13: Ablauf des DRIE-Prozesses (nach [100]).

5.2.2 Kantenglättung durch Wasserstofftempern

Die charakteristischen Rippen der geätzten Strukturen bewirken zwar eine zusätzliche Vergrößerung der Substratoberfläche, allerdings führen sie auch zu einer lokalen Erhöhung der elektrischen Feldstärke und damit der Stromdichte [100]. Bei den Dünnschichtbatterien hat dies eine inhomogene Belastung des Elektrodenmaterials bzw. der Elektrodenoberfläche zur Folge, d. h. an den Rippen wird das Elektrodenmaterial stärker be- oder entladen als in geraden bzw. abgerundeten Bereichen des Grabens. Insbesondere bei schnellen Lade- oder Entladevorgängen kann dies zu wachsenden Schichtspannungen und damit zu einer Reduktion der Elektrodenstabilität führen. Des Weiteren hat eine ungleichmäßige Elektrodenausnutzung eine inhomogene Wärmeverteilung in der Zelle sowie Kapazitätsverluste und eine Verringerung der Effizienz und Lebensdauer zur Folge [7, 156, 157]. Bei sogenannten *trench capacitors* (im DRIE-Verfahren hergestellte Kondensatoren) nehmen durch diese Rippen Leckströme zu [158]. Ähnliche Effekte sind auch bei 3D-(Festkörper-)Dünnschichtbatterien zu erwarten.

Zur Vermeidung der Feldstärkespitzen werden die für das DRIE-Verfahren charakteristischen Rippen in einem nachfolgenden Temperschritt in Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen $T > 1000\text{ °C}$ geglättet. Bei derart hohen Temperaturen weisen Siliziumatome auf einer reinen Oberfläche eine sehr hohe Mobilität auf: Sie bewegen sich an den Grabenwänden in einen Zustand minimaler Oberflächenenergie und formen somit eine atomar flache Oberfläche. Dadurch werden Kanten verrundet und Oberflächenrauigkeiten geglättet, die während des Ätzens im Graben entstehen [158–160]. Aufgrund der Glättung der charakteristischen Rippen hat dies aber auch eine Verringerung der Grabenoberfläche zur Folge. In Bild 5.14 ist die Umlagerung der Siliziumatome schematisch dargestellt. Die Migration der Atome beginnt am Ort des kleinsten Krümmungsradius, den Ecken bzw. Kanten, und führt zuerst dort zu einer Verrundung [159]. Bei einem im DRIE-Prozess hergestellten Graben sind die charakteristischen Rippen der Ort des kleinsten Krümmungsradius.

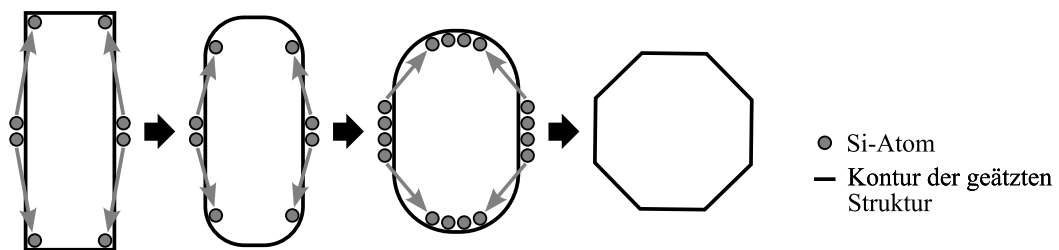


Bild 5.14: Schematische Darstellung der Migration von Siliziumatomen während des H_2 -Tempers am Beispiel eines Grabens mit rechteckigem Querschnitt (Draufsicht, nach [159]).

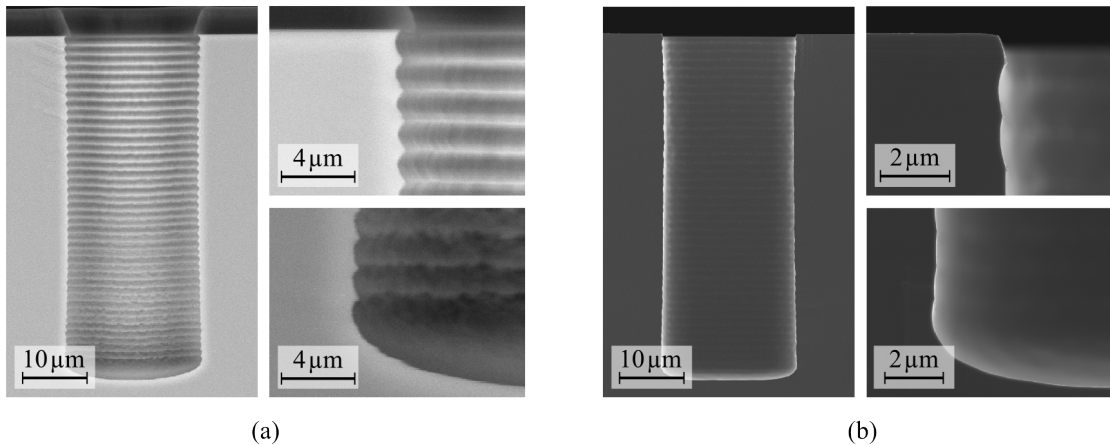


Bild 5.15: REM-Aufnahmen eines geätzten Grabens (a) vor und (b) nach 180 s H_2 -Tempem bei $1100^\circ C$ mit vorherigem BOE-Dip. Auf dem ungetemperten Wafer befindet sich noch die Photolackmaske aus dem DRIE-Ätzprozess.

Nach Strukturierung der Siliziumsubstrate werden diese einer oxidierenden Reinigung unterzogen (*Standard Clean 1*, *SC-1*, Bestandteil der *RCA*-Reinigung, einem nasschemischen Verfahren zur Siliziumwaferreinigung in der Halbleiterindustrie). Das Bad besteht aus Ammoniumhydroxid (NH_4OH), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und DI-Wasser, wobei H_2O_2 stark oxidierend wirkt. Die dabei entstehende, dünne SiO_2 -Schicht wird beim Tempem in H_2 -Atmosphäre wieder reduziert [161]. Um aber die Temperzeit möglichst kurz zu halten, wird direkt vor dem Tempersschritt das SiO_2 zusätzlich mit gepufferter Flusssäure (*Buffered Oxide Etch*, *BOE*) entfernt. Anschließend werden die Wafer bei $1100^\circ C$ für 180 s in H_2 -Atmosphäre getempert. Der Druck im Ofen beträgt dabei ca. 8 mbar. Bild 5.15 zeigt einen geätzten Graben vor und nach Tempem in H_2 -Atmosphäre.

Zum Vergleich sind in Bild 5.16 REM-Aufnahmen eines getemperten Grabens ohne vorherigen BOE-Dip dargestellt. Die Temperzeit und die Temperatur sind identisch zu denen des in Bild 5.15 b dargestellten Grabens. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reduktion der dünnen SiO_2 -Schicht nach 180 s erst partiell stattgefunden hat. In den dunklen Bereichen (Detail 2) sind die Rippen bereits geglättet. In den hellen Bereichen (Detail 1) hingegen sind sie noch unverändert. Dies zeigt die Notwendigkeit eines BOE-Dips direkt vor dem Temperprozess zur Vermeidung langer Temperzeiten.

5.2.3 Anisotropes Ätzen von Silizium mit KOH

Beim kristallographischen Nassätzen von Silizium wird die Abtragsgeschwindigkeit durch die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion bestimmt, die wiederum von der Orientierung der freiliegenden Netzebenen abhängt. In monokristallinem Silizium

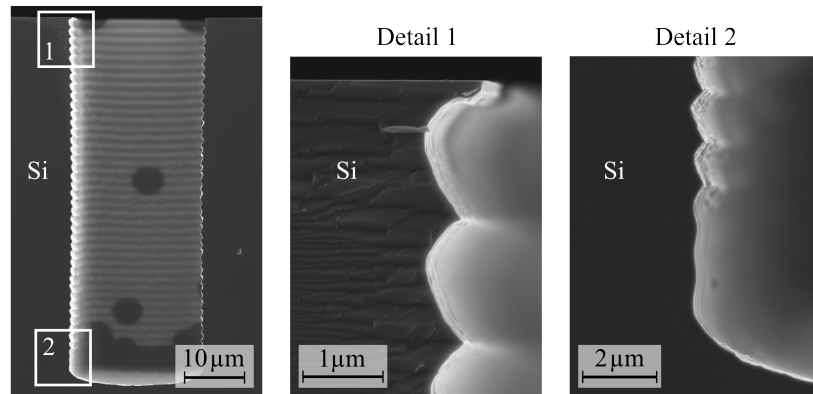


Bild 5.16: REM-Aufnahmen eines geätzten Grabens nach 180 s H_2 -Tempern bei 1100°C ohne vorherigen BOE-Dip.

wirkt die (111)-Ebene als Ätzstopp, da jedes Siliziumatom drei kovalente Bindungen zu Nachbaratomen aufweist [99]. In einem geheizten KOH-Ätzbad (typ. 80°C) beträgt die Ätzrate der (111)-Ebenen weniger als 3 % der Ätzrate der (100)- und (110)-Ebenen [96, 155, 162]. Da die freigelegten (111)-Ebenen die geätzte Struktur begrenzen, ergibt sich das in Bild 5.17 dargestellte, für das Ätzen mit KOH charakteristische Ätzprofil.

Typischerweise wird beim anisotropen Ätzen mit KOH eine Si_3N_4 -Schicht als Maskierung verwendet, da diese keine messbare Ätzrate in KOH besitzt [162]. Zum Abbau der Schichtspannungen in der Maskierungsschicht wird vor dem Si_3N_4 zusätzliche eine dünne SiO_2 -Schicht aufgebracht. Im Lithographie-Schritt zur Strukturierung der Maske ist darauf zu achten, dass die Kanten der Maskenöffnungen exakt bezüglich der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen justiert sind, bspw. parallel und senkrecht zum *Flat*, der die

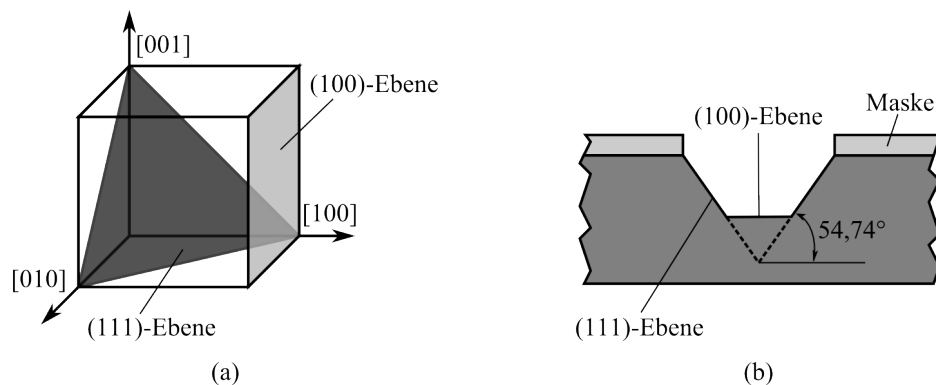


Bild 5.17: Schematische Darstellung der (a) Silizium-Elementarzelle mit eingezeichneten (100)- und (111)-Ebene und (b) Grundform der Ätzstruktur bei (100)-orientierten Wafern mit (111)-Ebenen als Ätzstopp. Das Ätzprofil nach hinreichend langer Ätzdauer ist durch eine Strichlinie dargestellt.

Kristallorientierung des Siliziumwafers kennzeichnet [96]. Dann ergeben sich – je nach Ätzzeit – bei einer quadratischen Maskenöffnung Pyramidenstümpfe bzw. Pyramiden, bei rechteckigen Öffnungen entstehen Gräben mit trapezförmigem oder v-förmigem Querschnitt. Die laterale Ausdehnung der geätzten Grube entspricht dann der Öffnung in der Maskierungsschicht. Wird der Ätzvorgang so lange fortgesetzt, bis sich die ätzbegrenzenden (111)-Ebenen schneiden, ergibt sich die maximal erreichbare Tiefe h der Grube aus der Breite bzw. Länge a der Maskenöffnung nach Gleichung 5.14.

$$h = \frac{a}{2} \tan \varphi_{(111)} \quad \text{mit} \quad \varphi_{(111)} = 54,74^\circ \quad (5.14)$$

In der vorliegenden Arbeit wird als Ätzbad eine 40%ige KOH-Lösung verwendet, die auf 60 °C bzw. 80 °C aufgeheizt ist. Es wird so lange geätzt, bis sich Pyramiden bzw. v-förmige Gräben ausbilden. In Bild 5.18 sind REM-Aufnahmen der geätzten KOH-Gruben dargestellt.

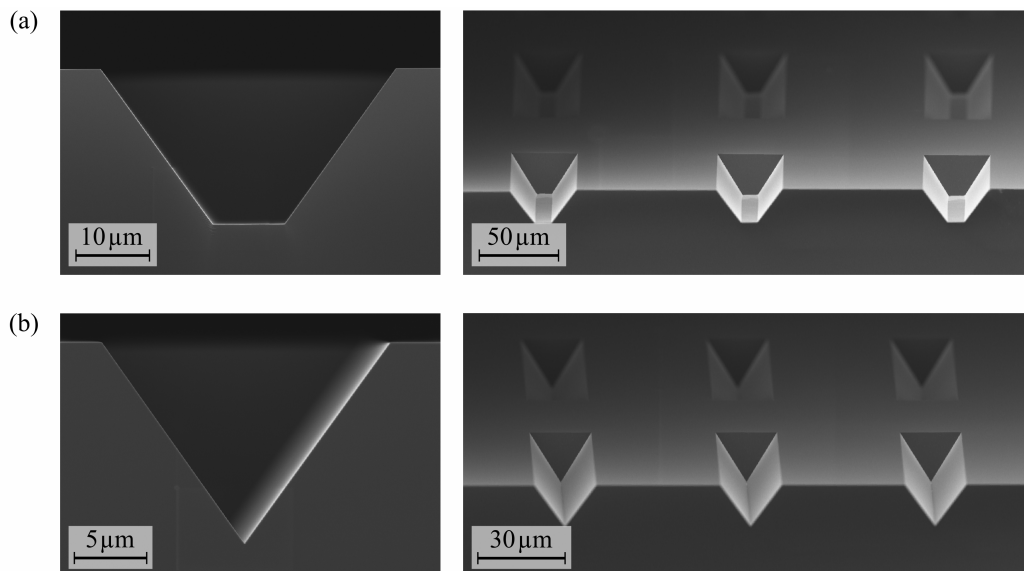


Bild 5.18: REM-Aufnahmen des Querschnitts sowie der Draufsicht (a) eines Grabens mit trapezförmigem Querschnitt nach vorzeitigem Abbruch des Ätzvorgangs und (b) eines v-förmigen Grabens nach hinreichend langer Ätzzeit beim anisotropen Siliziumätzen mit KOH.

5.2.4 Zweistufiger Trockenätzprozess zur Herstellung von Gruben mit trichterförmigem Querschnitt

Zu Beginn dieses Kapitels wurde bereits erwähnt, dass in der vorliegenden Arbeit auch dreidimensionale Dünnschichtkathoden durch Sputtern abgeschieden werden. Neben

dem in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Prozess zur Herstellung von Substratstrukturen mit senkrechten Seitenwänden sowie dem KOH-Ätzprozess aus Abschnitt 5.2.3, der zu pyramidenförmigen Strukturen führt, wird im Folgenden ein Strukturierungsverfahren vorgestellt, das zu einem trichterförmigen Grabenquerschnitt führt. Diese Geometrie stellt eine Kombination aus Pyramide und senkrechter Grube dar.

Die Siliziumstrukturierung mit Löchern oder Gräben, die einen trichterförmigen Querschnitt aufweisen, erfolgt in einem zweistufigen Trockenätzprozess. Dieser basiert auf dem in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen DRIE-Prozess sowie einem anisotropen ICP-Ätzprozess, dessen prinzipielle Funktionsweise ebenfalls in Abschnitt 5.2.1 erläutert wurde. Der schematische Prozessablauf ist in Bild 5.19 dargestellt.

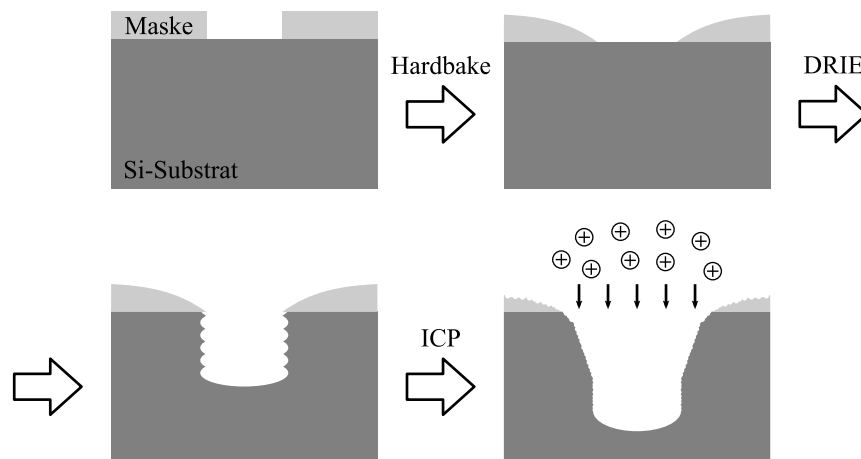


Bild 5.19: Schematischer Ablauf des zweistufigen Ätzprozesses zur Erzeugung von Gräben mit trichterförmigem Querschnitt.

Nach lithographischer Strukturierung der Lackmaske werden die maskierten Wafer einem zusätzlichen, zweiminütigem Hardbake bei 150°C unterzogen. Dabei zieht sich der Lack an den Kanten der Maskenöffnungen zurück und führt somit dort zu einer Abflachung und Verrundung. Anschließend erfolgt eine anisotrope Vorstrukturierung mittels DRIE, wobei hier nicht bis zur Zieltiefe des Grabens geätzt wird. Bei einer Zieltiefe von bspw. $60\text{ }\mu\text{m}$ wird im DRIE-Schritt nur $40\text{ }\mu\text{m}$ tief geätzt. Im zweiten Ätzschritt wird in einem ICP-Prozess die Trichterform des Grabenquerschnitts erzeugt: Durch den Ionenbeschuss wird zum einen der vorstrukturierte Graben bis zur Zieltiefe weiter geätzt, zum anderen wird die Lackmaske sukzessive abgetragen und damit die Maskenöffnung stetig vergrößert. Dadurch werden die zuvor senkrechten Grabenwände ebenfalls allmählich abgetragen, was letztendlich zu einer Aufweitung des Grabens führt. Die Flankenwinkel im oberen Bereich des Grabens sind flacher als im unteren, da zu Beginn des ICP-Prozesses die Maske noch die ursprüngliche Öffnungsgröße hat und daher die Ätzung zunächst nahezu anisotrop erfolgt, d. h. es wird nur die Grabentiefe vergrößert und die senkrechten Grabenwände werden nicht bzw. kaum

geätzt. Sobald aufgrund des Maskenabtrags die Seitenwände von oben her allmählich frei gelegt werden, erfolgt hier ebenfalls ein anisotroper Ätzangriff. Durch diesen ICP-Schritt werden ebenfalls die charakteristischen Rippen des DRIE-Prozesses geglättet. Bild 5.20 zeigt REM-Aufnahmen von geätzten Gräben nach dem DRIE-Schritt sowie nach ICP-Strukturierung. In Bild 5.20 a ist deutlich die verrundete Lackmaske zu erkennen, nach dem ICP-Schritt ist diese nahezu vollständig abgetragen.

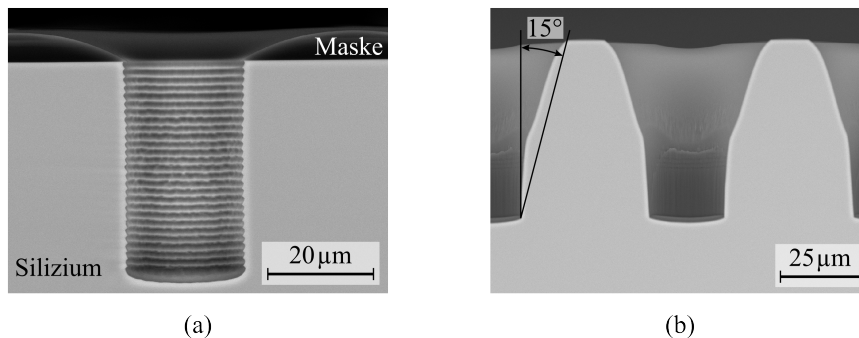


Bild 5.20: REM-Aufnahmen von Gräben (a) nach 2 min Hardbake bei 150°C und Vorstrukturierung mit DRIE und (b) nach ICP-Ätzschritt.



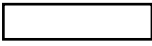
5.3 Vergleich der Verfahren

In diesem Abschnitt werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Maskenstrukturen zur Herstellung strukturierter Siliziumsubstrate vorgestellt. Dazu wird zunächst das verwendete Maskenlayout beschrieben und anschließend die mit den vorgestellten Ätzverfahren erzielte Oberflächenvergrößerung diskutiert.

5.3.1 Maskenlayout

Wie zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, wird in dieser Arbeit das lithiumhaltige Material durch Sputtern aufgebracht. Dies wird bei der Auslegung der Substratstrukturen berücksichtigt, so dass dementsprechend Strukturen mit kleinen Aspektverhältnissen gewählt werden. Bei der Auslegung einer geeigneten Ätzmaskierung wird deshalb auch nicht das in Abschnitt 5.1 vorgestellte hexagonale Lochmuster als Substratstruktur verwendet, da es während des Hardbakes des Lacks für den zweistufigen Trockenätzprozess aus Abschnitt 5.2.4 zu einer starken Verrundung der Lackkanten kommt. Dadurch entstehen größere, runde Öffnungslöcher in der Lackmaske, die beim Ätzen zu einer Abdünnung der Stege zwischen den Löchern führen und sogar eine Durchätzung dieser Stege begünstigen würden. Dementsprechend werden quadratische und

Tabelle 5.1: Grabengeometrien zur Substratstrukturierung bei gesputterten Dünnschichten.

$a \times a$	$a \times 2a$	$a \times 4a$
		
alle Abmessungen in μm		
20×20	20×40	20×80
30×30	30×60	30×120
40×40	40×80	40×160

rechteckige Gräben in der Maske vorgesehen. Insbesondere rechteckige Gräben erlauben eine bessere Kantenbedeckung beim Sputtern, da Abschattungseffekte der Ecken weniger ausgeprägt sind.

Zur Substratstrukturierung mit den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Verfahren wird demnach eine Maske ausgelegt, auf der sich quadratische sowie rechteckige Grabengeometrien mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen befinden. In Tabelle 5.1 sind diese aufgelistet. Mehrere Gräben derselben Geometrie sind jeweils zu einer Zelle mit $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Grundfläche zusammengefasst, die der Fläche der 2D-Batterie A_{2D} entspricht.

Der Abstand b zwischen den einzelnen Gräben ist jeweils so gewählt, dass bei einem angenommenen Öffnungswinkel der Grabenwand von 15° das Plateau zwischen den Gräben für die Grabengeometrien mit $a = 20 \mu\text{m}$ im zweistufigen Ätzprozess aus Abschnitt 5.2.4 gerade verrundet (vgl. Bild 5.21 a). In Bild 5.21 b ist ein Ausschnitt einer $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zelle mit quadratischen Maskenöffnungen dargestellt. Beim anisotropen

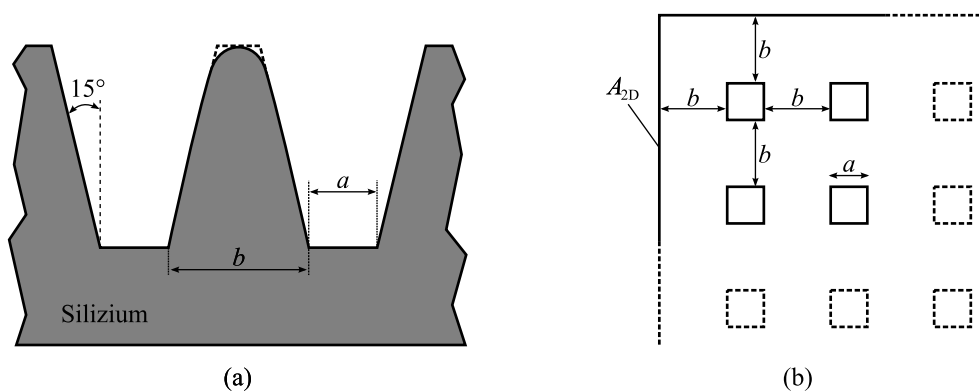


Bild 5.21: Auslegung des Maskenlayouts anhand des zweistufigen Ätzprozesses: (a) Schematischer Querschnitt, der zur Auslegung angenommen wurde, (b) Anordnung der Grabengeometrien (*hier*: quadratische Öffnungen) in einer $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zelle.

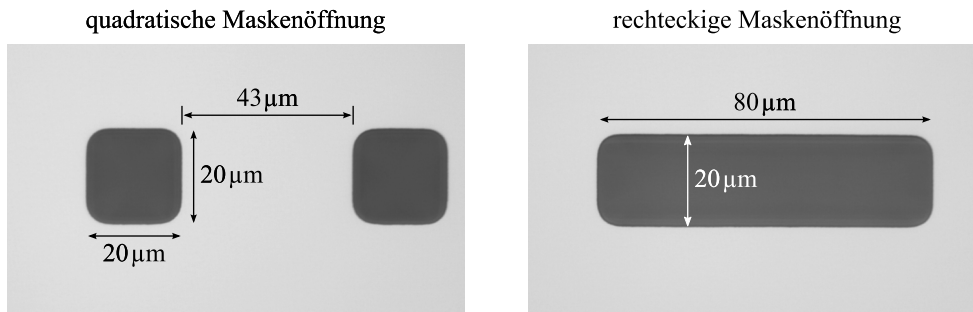





Bild 5.22: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Draufsicht auf quadratische und rechteckige Maskenöffnungen nach tiefem reaktivem Ionenätzen und anschließendem Tempern bei 1100 °C für 180 sec in O₂-Atmosphäre. Die Übertragung der Maskenstruktur ist ohne weitere Verrundung der Ecken erfolgt.

Ätzen mit KOH und tiefen reaktiven Ionenätzen bleiben die Plateaus zwischen den geätzten Strukturen in ihrer ursprünglichen Breite nahezu erhalten. (111)-Ebenen, die den Rand der Maskenöffnung schneiden, wirken als Ätzstopp und unterbinden somit die seitliche Unterätzung beim Ätzen mit KOH. Beim Ätzen im DRIE-Verfahren ist die seitliche Unterätzung der Maskierung durch die isotropen Ätzzyklen im Vergleich zur vertikalen Ätztiefe vernachlässigbar gering. Des Weiteren sind die Ecken der Quadrate bzw. Rechtecke abgerundet, um während des Zurückziehens der Lackmaske beim zweistufigen Ätzprozess ein Abplatzen des Lacks durch Verspannungen zu vermeiden. Bild 5.22 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Draufsicht einer quadratischen und rechteckigen Maskenöffnung. Beim Ätzen mit KOH werden die abgerundeten Ecken unterätzt bis sich orthogonal zueinander liegende (111)-Ebenen schneiden und Ecken mit 90°-Winkel bilden.

Unter Berücksichtigung der Grabengeometrien sowie der Abstände b ergibt sich die in Tabelle 5.2 aufgelistete Anzahl Gräben pro $(5 \times 5 \text{ mm}^2)$ -Zelle.

Tabelle 5.2: Anzahl der Gräben n pro $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zelle.

a	Anzahl der Gräben n		
	$a \times a$ 	$a \times 2a$ 	$a \times 4a$ 
20 μm	6084	4602	3042
30 μm	2601	1989	1326
40 μm	1521	1131	741

5.3.2 Oberflächenvergrößerung durch für Sputter-Deposition geeignete Substratstrukturierung

Mit den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Verfahren sowie der zuvor beschriebenen Maske werden nun Siliziumwafer strukturiert und der resultierende Oberflächenzuwachs bestimmt. Je nach Verfahren muss die angestrebte Grabentiefe und die damit erzielbare Oberflächenvergrößerung anders bestimmt werden: Für das DRIE-Verfahren mit anschließendem H_2 -Tempereschritt sowie den zweistufigen Trockenätzprozess für Strukturen mit trichterförmigem Querschnitt wird jeweils eine Ätztiefe von insgesamt $60\text{ }\mu\text{m}$ angestrebt. Bei im reinen DRIE-Prozess geätzten Strukturen entspricht dies bei einer Grabenbreite von $a = 20\text{ }\mu\text{m}$ einem Aspektverhältnis von $AR = 3 : 1$. In dem zweistufigen Ätzverfahren wird dazu zunächst mittels DRIE ein $40\text{ }\mu\text{m}$ tiefer Graben geätzt, dessen Tiefe durch anschließendes ICP-Ätzen auf $60\text{ }\mu\text{m}$ gesteigert wird. Beim anisotropen Ätzen mit KOH hingegen ist nach hinreichend langer Ätzzeit die maximal erreichbare Grabentiefe durch die Größe der Maskenöffnung definiert (vgl. Gleichung 5.14): Bei einer Grabenbreite von $a = 20\text{ }\mu\text{m}$ wird demnach eine maximale Grabentiefe von ca. $14\text{ }\mu\text{m}$ erreicht.



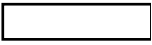
Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wird bei Löchern oder Gräben mit senkrechten Seitenwänden der Oberflächengewinn durch die zusätzliche gewonnene Mantelfläche des Lochs bzw. Grabens bestimmt: Je tiefer die Struktur, desto größer die Mantelfläche und damit auch die Vergrößerung der Oberfläche. Zur Bestimmung der Oberflächenvergrößerung durch Siliziumstrukturierung im DRIE-Verfahren werden die Ecken der Maskenöffnungen vereinfacht als 90° -Winkel angenommen. Außerdem wird bei der Berechnung von glatten, senkrechten Seitenwänden ausgegangen. Die Grabentiefe h wird ausgemessen, sie liegt je nach Maskenöffnung zwischen 50 und $66\text{ }\mu\text{m}$. Der resultierende Faktor der Oberflächenvergrößerung $A_{3D-DRIE}/A_{2D}$ für die gesamte $5 \times 5\text{ mm}^2$ -Zelle ergibt sich nun aus der Oberfläche A_{DRIE} der Gräben sowie ihrer Anzahl n (vgl. Tabelle 5.2), wobei die Länge der zweiten Kante der Maskenöffnung $a \times ma$ durch m gegeben ist:

$$A_{DRIE} = \underbrace{2ah(m+1)}_{\text{Mantel}} + \underbrace{ma^2}_{\text{Boden}} \quad \text{mit } m = 1, 2, 4 \quad (5.15)$$

$$A_{3D-DRIE} = A_{2D} + n(A_{DRIE} - ma^2) \quad (5.16)$$

In Gleichung 5.16 entspricht $A_{3D-DRIE}$ der gesamten Oberfläche nach der Strukturierung. Die Plateaus zwischen den Strukturen (Abstand b), die während des Ätzens maskiert sind, tragen nicht zur Oberflächenvergrößerung bei und reduzieren dadurch die maximal erreichbare Vergrößerung. Die Oberflächenvergrößerung $A_{3D-DRIE}/A_{2D}$ ist für die genannten Maskengeometrien in Tabelle 5.3 aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass

Tabelle 5.3: Oberflächengewinn durch Gräben mit senkrechten Seitenwänden, die im DRIE-Verfahren mit anschließender H₂-Temperung erzeugt wurden unter Berücksichtigung der Plateaus zwischen den geätzten Gräben.

a	$A_{3D-DRIE}/A_{2D}$		
	$a \times a$ 	$a \times 2a$ 	$a \times 4a$ 
20 μm	1,973	2,237	2,484
30 μm	1,712	1,888	2,002
40 μm	1,584	1,684	1,782

Gräben mit $20 \times 80 \mu\text{m}^2$ Maskenöffnung zum größten Oberflächenzuwachs um den Faktor 2,48 führen.

Beim anisotropen Ätzen mit KOH tragen auch nur die freigelegten (111)-Ebenen zur Oberflächenvergrößerung bei. Bild 5.23 zeigt die relevanten Größen zur Bestimmung des Oberflächengewinns durch KOH-Strukturierung am Beispiel einer $a \times a$ - und $a \times 2a$ -Maskenöffnung.

Die durch die freigelegten (111)-Ebenen aufgespannte Fläche A_{KOH} entspricht der Mantelfläche einer Pyramide, deren Grundfläche die Kantenlängen a und ma besitzt:

$$A_{\text{KOH}} = a^2 \frac{m}{\cos \varphi} \quad \text{mit } m = 1, 2, 4 \quad (5.17)$$

Analog zu Gleichung 5.16 ergibt sich hieraus die Oberflächenvergrößerung A_{3D-KOH}/A_{2D} für eine $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zelle, wobei A_{3D-KOH} die gesamte Oberfläche nach der KOH-Strukturierung ist. Die berechneten Vergrößerungsfaktoren sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Wie auch bei den durch DRIE und Wasserstoff-Tempn hergestellten

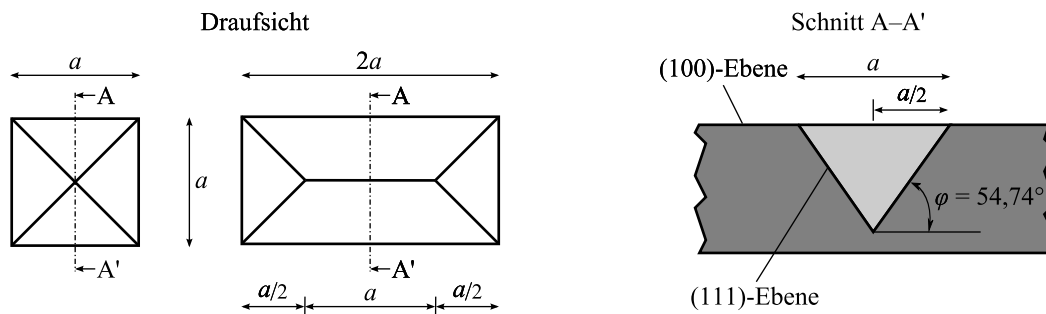


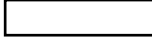


Bild 5.23: Skizze mit relevanten Größen zur Bestimmung der Oberflächenvergrößerung durch KOH-Strukturierung.

Tabelle 5.4: Oberflächengewinn durch KOH-Strukturierung von Siliziumsubstraten unter Berücksichtigung des Plateaus zwischen den geätzten Gruben.

a	A_{3D-KOH}/A_{2D}		
	$a \times a$ 	$a \times 2a$ 	$a \times 4a$ 
20 μm	1,071	1,108	1,143
30 μm	1,069	1,105	1,140
40 μm	1,071	1,106	1,139

Strukturen wird bei dem verwendeten Maskenlayout mittels anisotropem KOH-Ätzen bei Gräben mit $20 \times 80 \mu\text{m}^2$ projizierter Grundfläche der höchste Flächenzuwachs um den Faktor 1,14 erzielt. Insgesamt liegen jedoch alle durch KOH-Ätzen erreichten Zuwächse in einem sehr kleinen Bereich.

Der maximale Oberflächenzuwachs bei der Substratstrukturierung mit KOH wäre durch eine plateaufreie Strukturierung einer solchen $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zelle zu erzielen. Dazu müsste die gesamte Zelle mit direkt nebeneinander angeordneten Quadraten oder Rechtecken belegt sein, so dass im Querschnitt ein Zickzack-Profil entsteht (vgl. Bild 5.24). Im Idealfall wäre dann die Stegbreite $b = 0$ und es gilt somit $A_{2D} = n \cdot ma^2$. Für das Verhältnis $A_{3D-KOH,ideal}/A_{2D}$ ergibt sich dann mit

$$A_{3D-KOH,ideal} = n \cdot ma^2 + n \left(a^2 \frac{m}{\cos \varphi} - ma^2 \right) \quad \text{mit } m = 1, 2, 4 \quad (5.18)$$

der maskierungsunabhängige Zusammenhang nach Gleichung 5.19.

$$\frac{A_{3D-KOH,ideal}}{A_{2D}} = \frac{1}{\cos \varphi} = 1,73 \quad (5.19)$$

Demnach ist durch KOH-Strukturierung mit $\varphi = 54,74^\circ$ maximal ein Vergrößerungsfaktor von 1,73 möglich. Um dies praktisch umzusetzen, müsste die Stegbreite b so schmal gehalten werden, dass eine Unterätzung des Stegs durch Ätzen der (111)-Kristallebenen stattfindet. Eine Umsetzung ist jedoch aufgrund des geringen maximalen Oberflächengewinns nicht sinnvoll.

In Abschnitt 5.2.4 wurde der aus dem zweistufigen Trockenätzprozess resultierende, trichterförmige Grabenquerschnitt vorgestellt. Zur Bestimmung des mit diesem Verfahren erzielten Oberflächengewinns werden zur Vereinfachung die durch Abtrag der

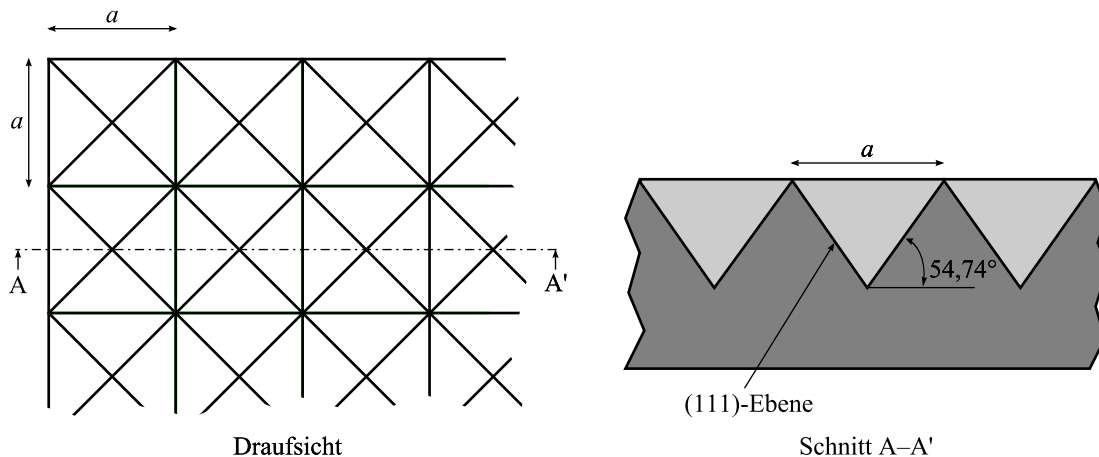


Bild 5.24: Skizze eines Ausschnitts aus einer $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zelle ohne Plateaus zwischen den einzelnen KOH-Pyramiden für größtmöglichen Oberflächengewinn durch KOH-Strukturierung.

Maske beim Ätzen verrundeten Kanten in der Draufsicht als quadratisch bzw. rechteckig angenommen (vgl. Bild 5.25). Die dabei vernachlässigte Kantenverrundung durch das Ätzen ist in Bild 5.25 deutlich zu erkennen.

Zudem wird der Querschnitt der Gräben näherungsweise durch zwei Pyramidenstümpfe mit unterschiedlichen Höhen und Grund- bzw. Deckflächen abgebildet (vgl. Bild 5.26). Die zur Oberflächenberechnung erforderlichen Maße werden ausgemessen.

Die Mantelfläche von Pyramidenstumpf 1 lässt sich bei quadratischer oder rechteckiger Maskenöffnung nach Gleichung 5.20 bzw. 5.21 berechnen.

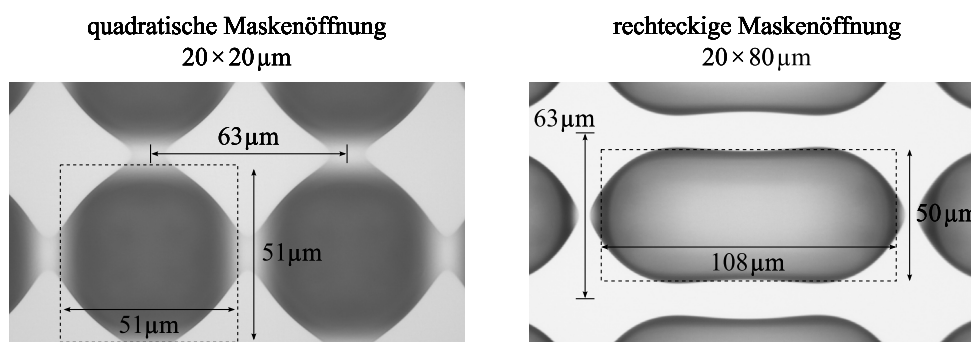


Bild 5.25: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Draufsicht auf quadratische und rechteckige Maskenöffnungen nach Ätzen im zweistufigen Trockenätzprozess (Lackmaske entfernt). Die für die Berechnung angenommenen Quadrate bzw. Rechtecke sind durch Strichlinien gekennzeichnet.

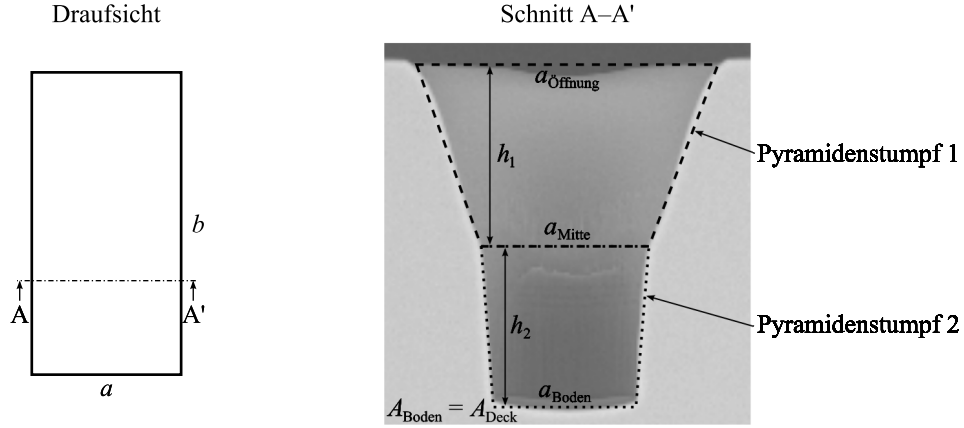


Bild 5.26: Querschnitt eines Grabens, hergestellt im zweistufigen Trockenätzprozess. Die zur Berechnung der Oberflächenvergrößerung relevanten Größen sind eingezeichnet, bei quadratischer Maskenöffnung gilt $a = b$.

$$A_{\text{Pyramide,quad}} = (a_{\text{Öffnung}} + a_{\text{Mitte}}) \sqrt{4h_1^2 + (a_{\text{Öffnung}} - a_{\text{Mitte}})^2} \quad (5.20)$$

$$A_{\text{Pyramide,rech}} = (a_{\text{Öffnung}} + b_{\text{Öffnung}}) \sqrt{h_1^2 + \frac{1}{4}(a_{\text{Mitte}} - b_{\text{Mitte}})^2} + (a_{\text{Mitte}} + b_{\text{Mitte}}) \sqrt{h_1^2 + \frac{1}{4}(a_{\text{Öffnung}} - b_{\text{Öffnung}})^2} \quad (5.21)$$




Entsprechendes gilt auch für Pyramidenstumpf 2. Hieraus lässt sich nun mit den ermittelten Abmessungen die Oberflächenvergrößerung nach Gleichung 5.22 berechnen. Wie zuvor beschreibt hier $A_{3\text{D-DRIE,ICP}}$ die gesamte Oberfläche nach Strukturierung des Substrats.

$$A_{3\text{D-DRIE,ICP}} = A_{2\text{D}} + n (A_{\text{Pyramide,1}} + A_{\text{Pyramide,2}} + A_{\text{Boden}} - a_{\text{Öffnung}} b_{\text{Öffnung}}) \quad (5.22)$$

Der berechnete Oberflächenzuwachs $A_{3\text{D-DRIE,ICP}}/A_{2\text{D}}$ für die einzelnen Öffnungsgeometrien ist in Tabelle 5.5 aufgeführt. Aus diesen Werten geht hervor, dass hier ebenfalls mit den $20 \times 80 \mu\text{m}^2$ großen Maskenöffnungen der größte Oberflächenzuwachs um den Faktor 2,45 erzielt wird.

Für alle drei Strukturierungsverfahren zeigt die Variante mit einer Maskenöffnung von $20 \times 80 \mu\text{m}^2$ den höchsten Oberflächenzuwachs, da geringere Verluste durch Plateaus auftreten. Dabei schneiden die mit KOH strukturierten $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zellen erwartungsgemäß am schlechtesten ab, denn die Oberfläche wird nur um den Faktor 1,14 erhöht. Der

Tabelle 5.5: Oberflächengewinn durch Strukturierung von Siliziumsubstraten mit dem kombinierten, zweistufigen Trockenätzprozess.

a	$A_{3D-DRIE,ICP}/A_{2D}$		
	$a \times a$ 	$a \times 2a$ 	$a \times 4a$ 
20 μm	2,230	2,333	2,448
30 μm	1,776	1,825	1,872
40 μm	1,565	1,618	1,650

Gewinn an zusätzlicher Oberfläche auf einer $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zelle ist bei im DRIE-Prozess und im zweistufigen Trockenätzprozess strukturierten Zellen nahezu identisch. Als weiteres Kriterium zur Auswahl eines geeigneten Strukturierungsverfahrens wird daher im nachfolgenden Abschnitt noch die Kantenbedeckung durch gesputterte LiCoO_2 -Schichten diskutiert. Dazu wird nur die Maskenvariante mit $20 \times 80 \mu\text{m}^2$ großen Öffnungen betrachtet.

5.3.3 Kantenbedeckung der 3D-Strukturen durch gesputtertes LiCoO_2

Grundsätzlich ist beim Sputtern das Materialvolumen dV , die durch Ionenstoßprozesse aus dem Target geschlagen wird, bei identischen Sputterbedingungen gleich. Demnach ist bei gleicher projizierter Grundfläche auch das auf einer planaren und einer strukturierten, größeren Oberfläche abgeschiedene Materialvolumen gleich, woraus geringere mittlere Schichtdicken in den Gräben resultieren (vgl. Bild 5.27). Für gesputterte LiCoO_2 -Schichten bedeutet dies, dass demnach auch die erreichbare Kapazität, die proportional zum LiCoO_2 -Volumen ist, bei zwei- und dreidimensionalen Substraten

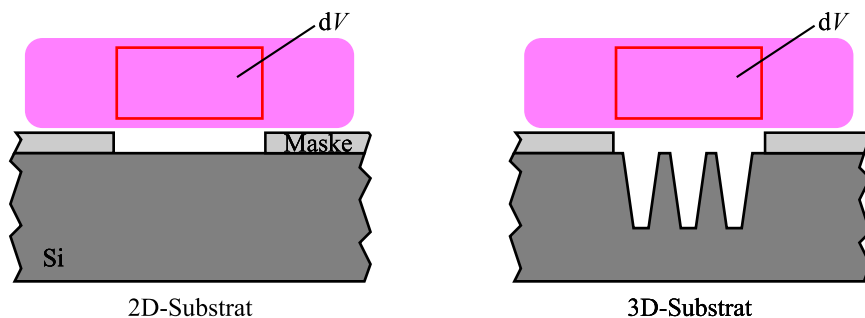


Bild 5.27: Schematische Darstellung des gesputterten Materials aus einem Plasmavolumen dV bei einem zwei- und dreidimensionalen Substrat.

gleich ist. Aufgrund der größeren aktiven Oberfläche ist jedoch eine Erhöhung der Stromdichte bzw. Leistungsdichte zu erwarten.

Durch die Streuprozesse während des Sputterns werden vertikale bzw. schräge Flächen zwar bedeckt, jedoch ist die Homogenität der Schichtdicke von der Geometrie des zu beschichtenden Grabens abhängig. Ist nicht das gesamte Substrat mit Gräben versehen, entspricht die Schichtdicke auf ebenen Flächen (Plateaus) derjenigen des unstrukturierten Substrats. Dadurch kommt es zu großen Inhomogenitäten in der Schichtdicke auf den besputterten $5 \times 5 \text{ mm}^2$ -Zellen. In Bild 5.28 sind REM-Aufnahmen der Kantenbedeckung durch LiCoO_2 von im DRIE-Prozess strukturierten Substraten mit einem Aspektverhältnis $AR = 3 : 1$ sowie mit und ohne anschließenden H_2 -Tempereschritt dargestellt. Aufgrund der Rippen ist die LiCoO_2 -Schicht in Bild 5.28 a nicht durchgängig, da die Hinterschneidungen, die aus den isotropen Ätzschritten resultieren, den oberen Teil jeder Rippe während der Sputter-Deposition abschatten. Eine Glättung

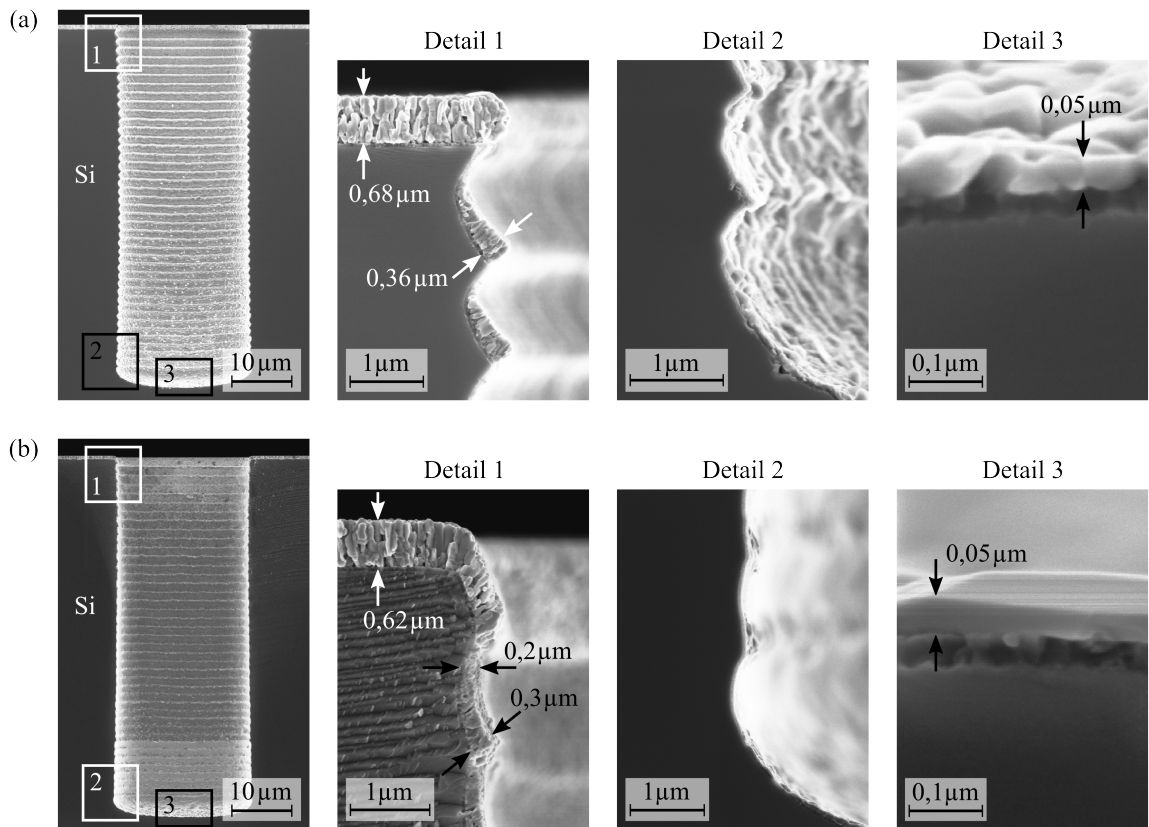


Bild 5.28: REM-Aufnahmen der Kantenbedeckung durch RF-gesputtertes LiCoO_2 bei im DRIE-Verfahren geätzten Gräben mit einem Aspektverhältnis von 3:1: (a) ohne und (b) mit nachfolgendem Tempereschritt für 180s bei 1100°C in H_2 -Atmosphäre.

der Rippen durch H_2 -Tempern führt zu einer durchgängigen Schicht an der Grabenwand, die jedoch deutlich dünner als die Schicht im unstrukturierten Bereich ist (vgl. Bild 5.28 b). Im senkrechten Graben muss sich das aus dem Target geschlagene Material auf der 8,5-fachen Fläche verteilen. Zum Grabenboden hin verringert sich die Schichtdicke weiter, so dass am Grabenboden selbst kaum noch gesputtertes Material ankommt.

Eine deutlich bessere Kantenbedeckung wird erwartungsgemäß bei den KOH-geätzten Gruben erzielt (vgl. Bild 5.29). Am tiefsten Punkt der KOH-Grube beträgt die Dicke der $LiCoO_2$ noch etwa 50 % der Schichtdicke im unstrukturierten Bereich. Auch hier ist wieder mit zunehmender Tiefe eine stetige Abnahme der Schichtdicke zu beobachten. Da der Öffnungswinkel bei KOH-Gruben immer derselbe ist, ist davon auszugehen, dass bei größeren Maskenöffnungen und damit tieferen Gruben die Schichtdicke am tiefsten Punkt des Grabens auch noch ca. 50 % beträgt.

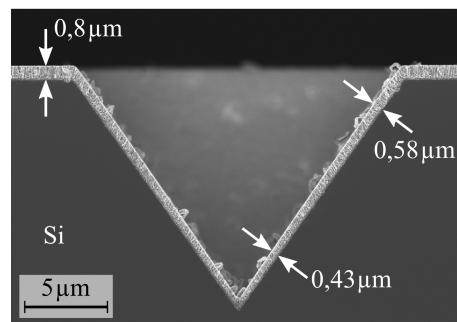


Bild 5.29: REM-Aufnahmen der Kantenbedeckung durch RF-gesputtertes $LiCoO_2$ auf KOH-Gruben.

Demgegenüber stehen im zweistufigen Trockenätzprozess hergestellte Gräben. Sie ermöglichen hinsichtlich der Kantenbedeckung einen Kompromiss zwischen KOH-Gruben, die zur geringsten Oberflächenvergrößerung führen, und Gräben aus dem DRIE-Prozess, die zum gleichen Oberflächenzuwachs führen wie trichterförmige Gräben aus dem zweistufigen Ätzprozess. In Bild 5.30 ist die Bedeckung eines solchen Grabens mit $LiCoO_2$ abgebildet. Im mittleren Bereich der Grabentiefe (Detail 2) ist die Schicht noch wesentlich dicker als bei einem Graben mit senkrechten Seitenwänden. Allerdings verringert sich auch hier die Schichtdicke um 75 % zum Grabenboden hin. Dennoch ist in der REM-Aufnahme noch eine durchgängige Schicht am Grabenboden zu erkennen.

5.3.4 Auswahl des Strukturierungsverfahrens

Die Ergebnisse zum erzielten Oberflächenzuwachs und zur Homogenität der Schichtdicke für das gegebene Maskenlayout sind für die betrachteten Strukturierungsverfahren

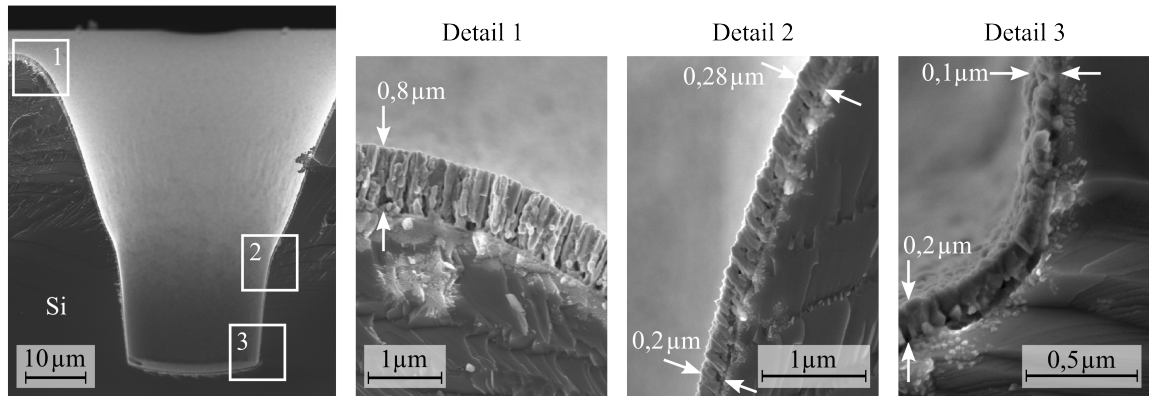


Bild 5.30: REM-Aufnahmen der Kantenbedeckung durch RF-gesputtertes LiCoO_2 von Gräben mit trichterförmigem Querschnitt, die im zweistufigen Trockenätzprozess hergestellt wurden.

in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Als Maß für die Qualität der Kantenbedeckung dient das Verhältnis von dünnster zu dickster Schichtdicke d_{\min}/d_{\max} im Graben bzw. auf dem Plateau.

Bei gleicher Zieltiefe und dem gegebenen Maskenlayout ermöglicht der zweistufige Trockenätzprozess einen vergleichbaren Oberflächenzuwachs wie das DRIE-Verfahren. Die Qualität der Kantenbedeckung durch gesputtertes LiCoO_2 ist bei KOH-geätzten Gräben am besten. Aufgrund der schrägen Seitenwände wird mit dem zweistufigen Trockenätzprozess eine höhere Schichtdicke an den Grabenwänden erzielt als bei senkrechten Seitenwänden aus dem DRIE-Prozess. Insbesondere wird damit auch eine durchgehende Schicht erreicht. Des Weiteren ist bei Gräben mit trichterförmigem Querschnitt die Änderung der Schichtdicke beim Übergang vom Plateau oben in den Graben hinein nicht so abrupt wie bei Gräben mit senkrechten Seitenwänden. Zur Erhöhung der Schichtdicke an den Seitenwänden bei im DRIE-Prozess hergestellten Gräben ist eine Verlängerung der Abscheidedauer für LiCoO_2 denkbar, jedoch führt dies nicht zu einer Steigerung des Verhältnisses d_{\min}/d_{\max} . Des Weiteren kann es bei daraus resultierenden hohen Schichtdicken auf dem Plateau beim Tempern bei 700°C in O_2 -Atmosphäre zur Rissbildung in der LiCoO_2 -Schicht kommen. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei dem

Tabelle 5.6: Übersicht der erreichten Oberflächenvergrößerungen und Kantenbedeckung der betrachteten Strukturierungsverfahren KOH-Ätzen, DRIE sowie dem zweistufigen Trockenätzprozess.

	KOH-Ätzen	DRIE	DRIE mit ICP
A_{3D}/A_{2D}	1,143	2,484	2,448
d_{\min}/d_{\max}	0,5	0,08	0,125

gegebenen Maskenlayout der zweistufige Trockenätzprozess einen guten Kompromiss zwischen DRIE und KOH-Ätzen bietet und sich damit am besten für die Substratstrukturierung für dreidimensionale Dünnschichtbatterien bei gesputterten LiCoO_2 -Schichten eignet. Deshalb wird dieses Verfahren zur Substratstrukturierung in der vorliegenden Arbeit gewählt.

6 Herstellung und Aufbau der Batterien

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Materialauswahl für den Batterieaufbau, die Charakterisierung des Kathodenmaterials LiCoO_2 sowie basierend auf den Resultaten für dieses ein Abscheideprozess definiert und eine geeignete Substratstrukturierung festgelegt wurde, erfolgt in diesem Kapitel die Beschreibung des Batterieaufbaus für die elektrochemische Charakterisierung. Dazu wird zunächst der gesamte Prozessfluss vom Siliziumwafer hin zur elektrochemisch charakterisierbaren Batterie aufgezeigt. Anschließend erfolgt die Vorstellung der eingesetzten Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT), um die hergestellten Zellen elektrochemisch charakterisieren zu können.

6.1 Prozessablauf zur Herstellung der Batterien

Der gesamte Prozessablauf zur Herstellung der zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtbatterien ist in Bild 6.1 dargestellt. Wie auch für die in Kapitel 4 dargelegte LiCoO_2 -Charakterisierung werden (100)-orientierte, p -dotierte Siliziumwafer mit 150 mm Durchmesser als Substrate verwendet, die vor Prozessbeginn im Sauerstoffplasma gereinigt werden. Nach Reinigung der Substrate erfolgt für die Fertigung von 3D-Zellen zunächst die Strukturierung der Wafer. Dazu wird zuerst in einem Lithographie-Schritt eine $3,2\text{ }\mu\text{m}$ dicke Ätzmaskierung aus Photolack aufgebracht. Anschließend erfolgt in dem zweistufigen Trockenätzprozess die Strukturierung der Siliziumsubstrate mit Gräben mit trichterförmigem Querschnitt. Danach werden die noch auf den Wafern verbliebenen Lackreste gestrippt und Partikel sowie metallische Verunreinigungen in einem nasschemischen Reinigungsschritt (*RCA-Reinigung*) entfernt. Eine detaillierte Prozessbeschreibung zur Substratstrukturierung befindet sich in Abschnitt 5.2.

Im nächsten Schritt erfolgt die beidseitige thermische Oxidation der Siliziumsubstrate zur Erzeugung der Barriere- bzw. Isolationsschicht. Für die 2D-Zellen werden vorprozessierte Siliziumwafer verwendet, die bereits mit einer $2,48\text{ }\mu\text{m}$ dicken, thermischen SiO_2 -Schicht verfügbar sind. Die thermische Oxidation der strukturierten Substrate erfolgt vor Ort, so dass die Schichtdicke auf $1\text{ }\mu\text{m}$ festgelegt wird. Dies reicht für eine elektrische Isolation aus und vermeidet unnötig lange Oxidationsdauern. Danach

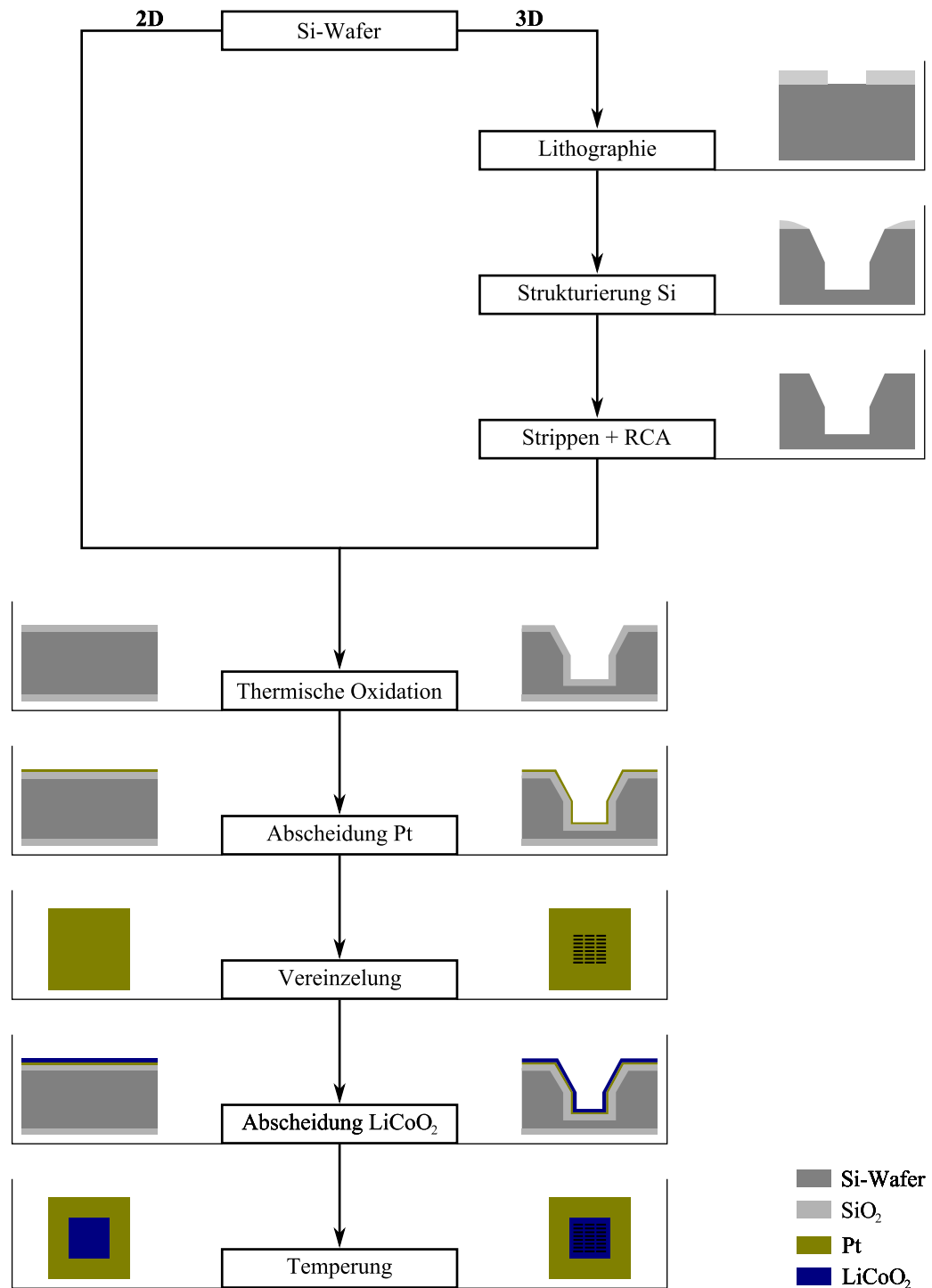


Bild 6.1: Flussdiagramm des Prozessablaufs zur Herstellung zwei- und dreidimensionaler Dünnschichtbatterien.

wird auf die Vorderseite der Wafer – im Fall der 3D-Zellen ist dies die strukturierte Seite – mittels DC-Sputtern der Platin-Stromsampler aufgebracht. Für die 2D-Dünnschichtbatterien beträgt dessen Schichtdicke $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Im Fall der 3D-Batterien wird ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ Platin abgeschieden, um im gesamten Grabenbereich eine durchgängige Schicht zu erhalten. Die Schichtdicke nimmt wie auch bei der LiCoO_2 -Abscheidung zum Grabenboden hin stetig ab. Jedoch führt diese vergleichsweise dicke Platinschicht im unstrukturierten Bereich des Wafers trotz vorherigem Sputterätzen zu Haftungsproblemen, so dass sich beim Vereinzeln der Batteriezellen im nachfolgenden Prozessschritt die Platinschicht in diesen Bereichen bei einigen Zellen teilweise ablöst. Diese Zellen werden nicht weiterprozessiert. Beim Vereinzeln wird bei den 3D-Zellen die gewünschte Grabenvariante mit $20 \times 80\text{ }\mu\text{m}^2$ Maskenöffnung durch Anritzen per Hand aus dem strukturierten Wafer gebrochen. Die Abmessungen betragen anschließend ca. $1 \times 1\text{ cm}^2$. Für die Weiterprozessierung der 2D-Zellen werden Zellen mit den gleichen Abmessungen aus dem Wafer herauspräpariert. Die einzelnen Zellen werden anschließend mit Kapton-Klebeband hinter eine Schattenmaske mit $0,5 \times 0,5\text{ cm}^2$ großen Öffnungen fixiert. Bei den 3D-Batterien ist dabei darauf zu achten, dass der dreidimensional strukturierte Bereich vollständig im Bereich der Maskenöffnung liegt. Dann wird mit den in Abschnitt 4.2.3 festgelegten Parametern LiCoO_2 mittels RF-Magnetron-Sputtern abgeschieden. Die Schichtdicke wird auf $0,8\text{ }\mu\text{m}$ festgelegt, um bei den dreidimensionalen Zellen auch im Bereich des Grabenbodens noch eine durchgängige Schicht zu gewährleisten (vgl. hierzu auch Abschnitt 5.3.3). Zusätzlich sollte die LiCoO_2 -Schicht nicht zu dick sein, um Risse aufgrund von Schichtspannungen und eine damit einhergehende verringerte Batterie-Lebensdauer zu vermeiden [157].

Es wird hier durch eine Schattenmaske gesputtert, um zum einen eine definierte Fläche zu beschichten, zum anderen einen Kontakt zwischen der LiCoO_2 -Schicht und dem an der Bruchkante freigelegten Silizium zu vermeiden. Letzteres führt zu einer Reduzierung der offenen Klemmenspannung der aufgebauten Zelle um 1 V und zu schlechteren elektrochemischen Eigenschaften (vgl. hierzu Abschnitt 7.2.2). Mit der definierten Fläche und der Schichtdicke wird dann die theoretisch zu erwartende Kapazität berechnet, um daraus die C-Rate zu bestimmen. Im letzten Prozessschritt werden die Proben, nach Ablösen von der Schattenmaske, für zwei Stunden bei 700°C in Sauerstoffatmosphäre zur Umwandlung in HT- LiCoO_2 getempert (vgl. Abschnitt 4.2.3).

In Bild 6.2 sind REM-Aufnahmen des Querschnitts einer 3D-Zelle nach den wichtigsten Prozessschritten dargestellt: Strukturierung des Wafers, thermische Oxidation, Abscheidung des Platin-Stromsammlers und Abscheidung sowie Temperung der LiCoO_2 -Kathodenschicht.

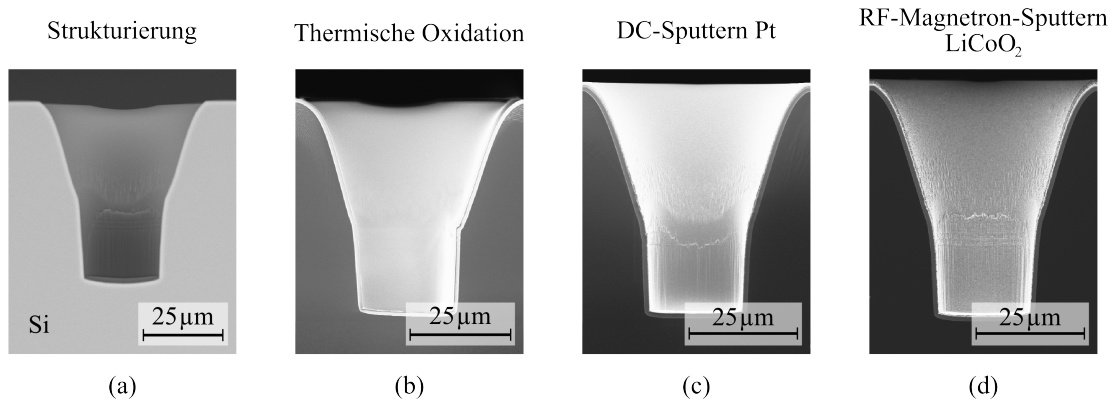


Bild 6.2: REM-Aufnahmen des Querschnitts einer 3D-Zelle nach den entscheidenden Prozessschritten der Zellherstellung: (a) nach Substratstrukturierung, (b) nach thermischer Oxidation, (c) nach Deposition des Platin-Stromsammlers und (d) nach LiCoO₂-Abscheidung und Temperung.

6.2 Aufbau- und Verbindungstechnik

Zur elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten zwei- bzw. dreidimensionalen Dünnschichtkathoden werden diese zusammen mit Lithium-Metall sowie einem Flüssigelektrolyten in einer sogenannten Swagelok-Zelle zu einer vollständigen Batterie montiert. Eine schematische Darstellung sowie ein Foto des verwendeten Aufbaus ist in Bild 6.3 dargestellt.

Die Swagelok-Zelle ist eine verschraubbare Aufnahme, in der die zu charakterisierende Probe (hier die 2D- bzw. 3D-Zellen) die Kathode und das Lithium die Anode ist. Zur

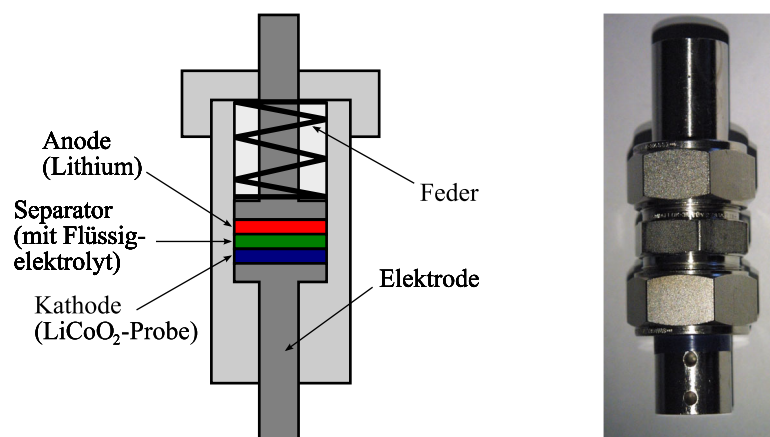


Bild 6.3: Schematische Darstellung sowie Foto der verwendeten Swagelok-Zellen für die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten Batterien.

elektrischen Trennung der beiden Elektroden werden zwei Lagen einer für Lithium-Ionen durchlässigen Folie (Celgard) mit 25 μm Dicke als Separator verwendet. Diese werden mit insgesamt 200 μl Flüssigelektrolyt getränkt, für den 1 mol/l LiPF_6 in Diethylencarbonat:Dimethylcarbonat:Ethylencarbonat (DEC:DMC:EC) im Volumenverhältnis 2:2:1 gelöst ist. Eine Feder presst die Elektroden sowie den Separator aneinander, Anode und Kathode können über die Edelstahlstempel auf jeder Seite von außen elektrisch kontaktiert werden. Um die Zersetzung des Flüssigelektrolyten sowie eine Degradation des Lithiums an Luft zu vermeiden, erfolgt der Zusammenbau einer solchen Swagelok-Zelle in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre. Der Durchmesser der zu charakterisierenden Proben ist durch den Innendurchmesser der Swagelok-Zelle begrenzt und darf max. 2 cm betragen.

Da in diesen Zellen die elektrische Kontaktierung der zu vermessenden Probe von der Rückseite her erfolgt (vgl. Bild 6.3), muss eine Verbindung vom Platin-Stromsammler der 2D- oder 3D-Batterie auf die Rückseite der Probe zum Edelstahlstempel hergestellt werden. Hierfür eignen sich die drei in Bild 6.4 dargestellten Kontaktierungsvarianten.

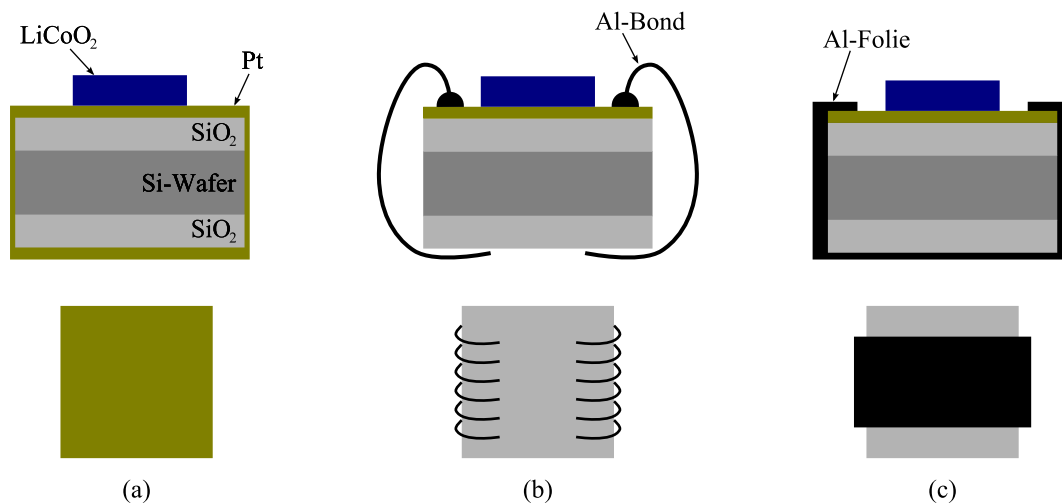


Bild 6.4: Schematische Darstellung der Seitenansicht sowie der Rückseite für die Herstellung eines Rückseitenkontakts durch (a) Besputtern der Probenrückseite mit Pt, (b) Aluminium-Bonddrähte sowie (c) Aluminiumfolie.

Der erste Ansatz in Bild 6.4 a sieht die Abscheidung einer Platinschicht durch Sputtern auf der Rückseite der Probe nach Tempern des LiCoO_2 vor. Durch die Beschichtung der Bruchkanten mit Platin wird ein Rückseitenkontakt erzeugt. Dies erfordert allerdings einen zusätzlichen Sputterschritt. Die zweite Möglichkeit sind Aluminium-Bonddrähte (Bild 6.4 b). Dazu werden 8 mm lange Bonds zwischen der Platinschicht und einer Hilfsplatine gesetzt. Die Enden der Bonddrähte auf der Hilfsplatine werden vorsichtig mit einer Pinzette gelöst und auf die Rückseite der Probe gebogen. Aufgrund ihrer

Steifigkeit lassen sich jedoch nicht alle gesetzten Bonddrähte umbiegen: Einige federn zurück in ihre Ausgangsposition oder reißen sogar vom Platin ab. Außerdem lösen sich oft beim Einlegen einer derart gebondeten Probe in die Swagelok-Zelle Drähte von der Platinschicht, so dass dann kein elektrischer Kontakt mehr zwischen Probe und Edelstahlstempel besteht. Den dritten und praktikabelsten Ansatz stellt Aluminiumfolie dar (Bild 6.4 c), die um die Probe herum gewickelt auf zwei gegenüberliegenden Seiten auf dem Platin fest angedrückt wird. Da dies im Gegensatz zu der Variante mit Bonddrähten eine zuverlässige Kontaktierung erlaubt, einen geringeren prozesstechnischen Aufwand bedeutet und keinen Unterschied in der Qualität der Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung aufweist, wird der Kontakt von der Platinschicht zum Edelstahlstempel mit der dritten Variante erzeugt. In Bild 6.5 ist ein Foto einer mit Aluminiumfolie kontaktierten Probe dargestellt.

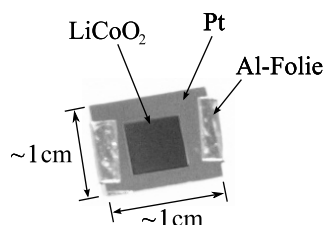


Bild 6.5: Foto einer LiCoO₂-Probe mit Rückseitenkontaktierung aus Aluminiumfolie für die elektrochemische Charakterisierung in einer Swagelok-Zelle.

Mit dem vorgestellten Prozessablauf zur Herstellung der Kathodenelemente sowie der eingesetzten Aufbau- und Verbindungstechnik kann nun die elektrochemische Charakterisierung der Batterien erfolgen. Die Ergebnisse werden im nächsten Kapitel dargestellt.

7 Elektrochemische Charakterisierung von 2D- und 3D-Dünnschichtbatterien

Der Vergleich von zwei- und dreidimensionalen LiCoO_2 -Proben erfolgt durch die elektrochemische Charakterisierung. Dazu werden die Proben, wie zuvor beschrieben, in Swagelok-Zellen montiert. Für die Durchführung der Messungen wird der Potentiostat/Galvanostat „Reference 600“ von Gamry Instruments verwendet. Die verwendete Software hat eine Auflösung von 20 fA. Bild 7.1 zeigt den Messaufbau mit einer an den Potentiostaten/Galvanostaten angeschlossenen Swagelok-Zelle. Die Gegenelektrode (rot/orange) und die Referenzelektrode (weiß), welche für eine Messung mit zusätzlicher Lithium-Referenzelektrode an der Swagelok-Zelle benötigt wird, werden an das Lithium-Metall in der Swagelok-Zelle angeschlossen, die LiCoO_2 -Probe wird über die Arbeitselektrode (blau/grün) kontaktiert.

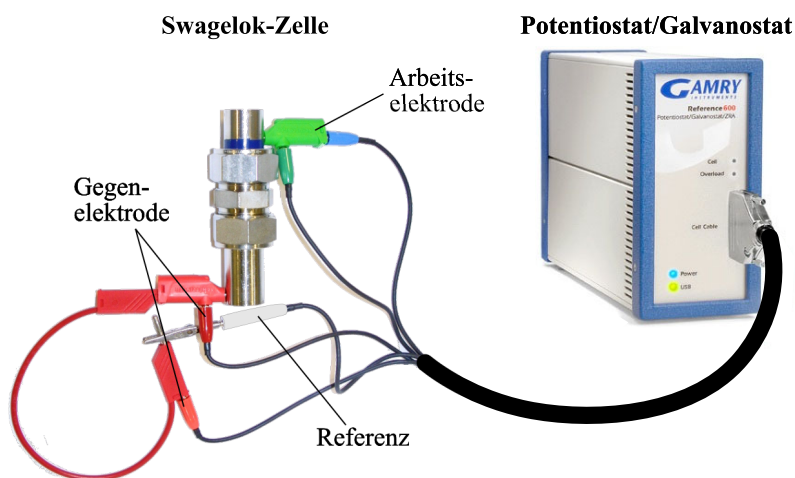


Bild 7.1: Messaufbau mit „Reference 600“ und daran angeschlossener Swagelok-Zelle zur elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten Proben (Gamry „Reference 600“: [163]).

Im Folgenden werden zunächst die verwendeten Methoden zur elektrochemischen Charakterisierung beschrieben und anschließend die Ergebnisse aus der elektrochemischen Charakterisierung der zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtbatterien aufgezeigt und diskutiert.

7.1 Messmethoden

Für die elektrochemische Charakterisierung der aufgebauten Zellen kommen zwei Messmethoden zum Einsatz: Neben der zyklischen Voltammetrie, bei der Strom-Spannungs-Charakteristiken ermittelt werden, die Aufschluss über die ablaufenden chemischen Reaktionen geben, werden auch galvanostatische Lade- und Entladeexperimente durchgeführt, aus denen der zeitliche Verlauf der Zellspannung bei konstantem Strom hervorgeht.

7.1.1 Zyklovoltammetrie

Bei der Zyklovoltammetrie¹ (*Cyclic Voltammetry, CV*) – auch Dreieckspannungsmethode genannt – wird ein sich zeitlich änderndes Potential an die Zelle angelegt und der daraufhin fließende elektrische Strom gemessen. Das Prinzip eines CV-Experiments ist in Bild 7.2 dargestellt.

Dabei wird der zu untersuchenden Elektrode (Arbeitselektrode) ein dreieckförmiges, sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt. Beginnend bei einem Anfangspotential E_1 wird das Potential mit der Vorschubgeschwindigkeit (*scan rate*) $v = dE/dt$ (in V/s) erhöht, bis es nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_2 (Umkehrpunkt) mit derselben Geschwindigkeit wieder bis zu seinem Anfangswert verringert

¹Das Wort Voltammetrie ist ein Kunstwort, das sich aus **V**oltammetrie (Messung der Spannung) und **A**mperometrie (Messung des Stromes) zusammensetzt. Es verdeutlicht, dass es sich bei der Voltammetrie um Strom-Spannungskurven handelt [164].

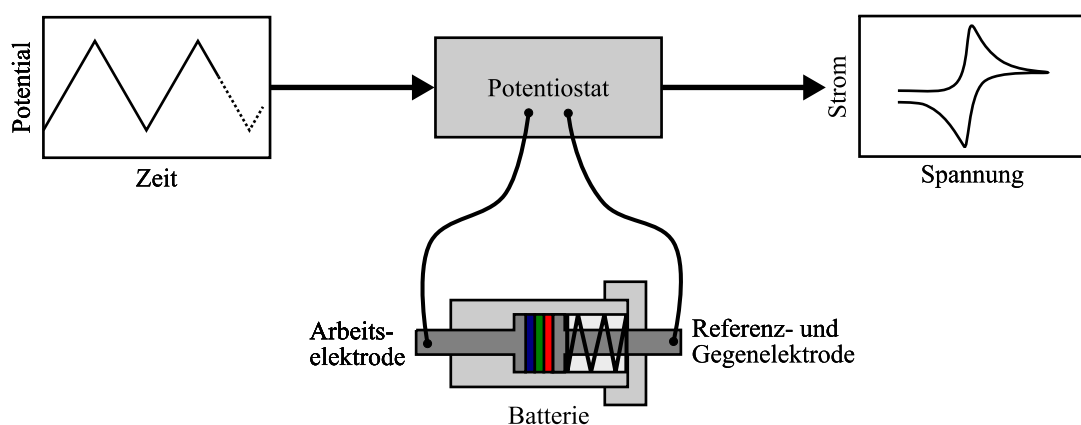


Bild 7.2: Schematische Darstellung eines CV-Experiments mit dreieckförmigem Eingangssignal und daraus resultierender Strom-Spannungs-Kennlinie.

wird [31, 165, 166]. Den zeitlichen Verlauf des Potentials mit den charakteristischen Werten zeigt Bild 7.3.

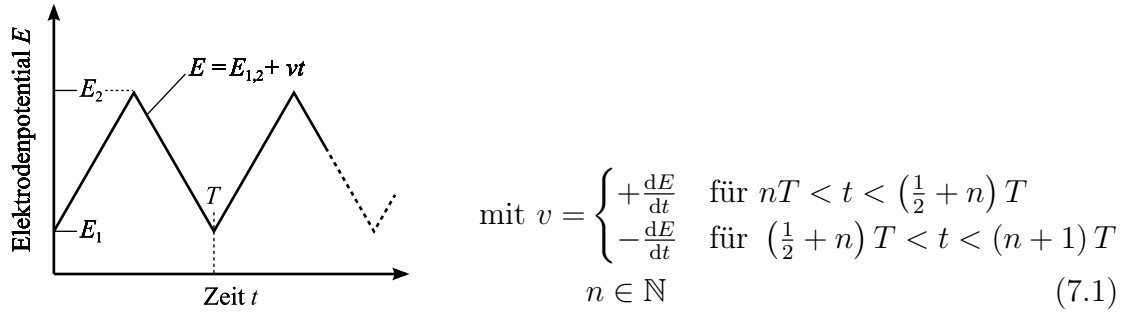


Bild 7.3: Zeitlicher Verlauf des Potentials an der Arbeitselektrode (nach [31]).

Aus dem Verlauf des gemessenen elektrischen Stroms kann auf die Thermodynamik von Redoxprozessen an bzw. in der Elektrode sowie auf die Kinetik von Elektrodenreaktionen mit angekoppelten chemischen Reaktionen geschlossen werden. Zur Auswertung wird der Stromverlauf gegen die vorgegebene Spannung zwischen den Elektroden in einem sogenannten Zyklovoltammogramm aufgetragen (vgl. Bild 7.4).

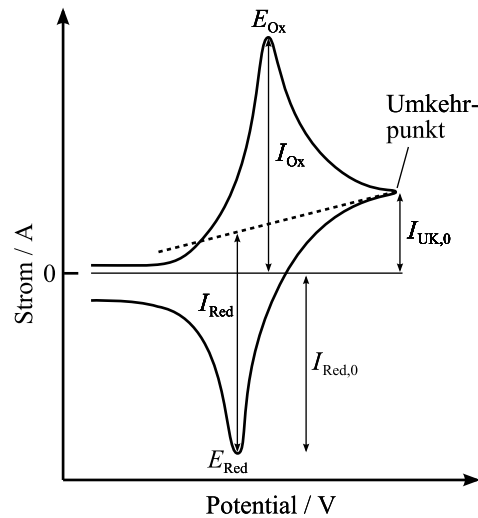


Bild 7.4: Zyklovoltammogramm mit wichtigen Kenngrößen. E_{Ox} : Spitzenpotential der Oxidation, E_{Red} : Spitzenpotential der Reduktion, $I_{\text{Red},0}$: Intensität des Reduktionsstromspeaks bezogen auf die Nulllinie, I_{Red} : Reduktionsspitzenstrom, I_{Ox} : Oxidationsspitzenstrom, $I_{\text{UK},0}$: Strom im Umkehrpunkt (nach [165]).

Laufen in dem gegebenen Potentialbereich elektrochemische Reaktionen ab, können Stromspitzen beobachtet werden, deren Intensität I_{Ox} , I_{Red} , Form und Lage E_{Ox} , E_{Red} bei der Auswertung von besonderem Interesse sind. Bereits aus diesen Peaks als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit kann eine Aussage über Elektrodenreaktionen oder ablaufende chemische Reaktionen getroffen werden, ohne dass das gesamte Zyklovoltammogramm ausgewertet werden muss [167, 168]. Bei einem reversiblen Ladungstransfer ist das Verhältnis von Reduktions- zu Oxidationsstrom $I_{\text{Red}}/I_{\text{Ox}} = 1$, beim quasireversiblen ist $I_{\text{Red}}/I_{\text{Ox}} \approx 1$. Zur Bestimmung dieses Verhältnisses muss I_{Red} jedoch auf eine Strom-Basislinie bezogen werden, die im Umkehrpunkt beginnt [165]. In Bild 7.4 ist diese durch eine Strichlinie dargestellt. Die Bestimmung dieser Strom-Basislinie für den Rücklauf der Spannung, d. h. für eine negative Vorschubgeschwindigkeit, ist mit einer hohen Unsicherheit behaftet, so dass sich zur Bestimmung des Verhältnisses $I_{\text{Red}}/I_{\text{Ox}}$ die Verwendung der folgenden, von Nicholson empirisch ermittelten Formel anbietet [165]:

$$\frac{I_{\text{Red}}}{I_{\text{Ox}}} = \frac{I_{\text{Red},0} + 0,485 \cdot I_{\text{UK},0}}{I_{\text{Ox}}} + 0,086 \quad (7.2)$$

Hier ist $I_{\text{Red},0}$ die Intensität des Reduktionsstromspeaks bezogen auf die Nulllinie und $I_{\text{UK},0}$ die Stromhöhe am Punkt des Umkehrpotentials.

Des Weiteren entspricht die Fläche unter dem Zyklovoltammogramm der transportierten Ladungsmenge und damit der umgesetzten Kapazität der Zelle. Für die Kapazität der Oxidationsreaktion, d. h. für ein steigendes Potential, gilt:

$$C_{\text{Ox}} = \int I dt \quad (7.3)$$

Aus dem angelegten Potentialverlauf

$$E = E_{1,2} + vt \quad (7.4)$$

ergibt sich

$$\frac{dE}{dt} = v \quad \Rightarrow \quad dt = \frac{dE}{v} \quad (7.5)$$

Einsetzen in Gleichung 7.3 liefert

$$C_{\text{Ox}} = \int I \frac{dE}{v} = \int \frac{I}{v} dE \quad (7.6)$$

Aufgrund der hohen Unsicherheit bei der Bestimmung der Strom-Basislinie, die im Umkehrpunkt beginnt, für die Reduktion wird an dieser Stelle auf die Bestimmung der Kapazität der Reduktion verzichtet.

Der Massentransport der elektroaktiven Spezies, d. h. der Lithium-Ionen, erfolgt in der zyklischen Voltammetrie ausschließlich durch Diffusion. Daher ist der Potentialbereich so zu wählen, dass lediglich die zu untersuchende Probe an der Arbeitselektrode einer Redoxreaktion unterliegt und der dann gemessene Strom nur durch diese Reaktion bedingt ist. Die Messungen werden in dieser Arbeit daher im reversiblen Spannungsbereich von 3,2–4,2 V vs. Li/Li⁺ durchgeführt. Die obere Spannungsgrenze wird gewählt, um eine irreversible Zerstörung der LiCoO₂-Schicht bei einer Deinterkalation von mehr als 50 % der Lithium-Ionen zu vermeiden (vgl. Abschnitt 2.2). In diesem Bereich weist LiCoO₂ auch seine theoretische Kapazität von 137 mAh/g auf. Beim ersten Zyklus wird bei der offenen Klemmenspannung begonnen, die durch die Differenz der Standardpotentiale der Elektroden gegen Li/Li⁺ vorgegeben ist. Nach dem Einbau der Probe in die Swagelok-Zelle beträgt die offene Klemmenspannung 2,8–2,9 V. Die Vorschubgeschwindigkeit wird im Bereich $v = 0,05\text{--}1,0\text{ mV/s}$ variiert.

7.1.2 Galvanostatisches Messen

Im Gegensatz zum potentiostatischen Messen wird beim galvanostatischen Messen der Batterie wiederholt ein konstanter Strom aufgeprägt und die resultierende Zellspannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode gemessen [31]. Das Prinzip dieses Messverfahrens ist in Bild 7.5 dargestellt.

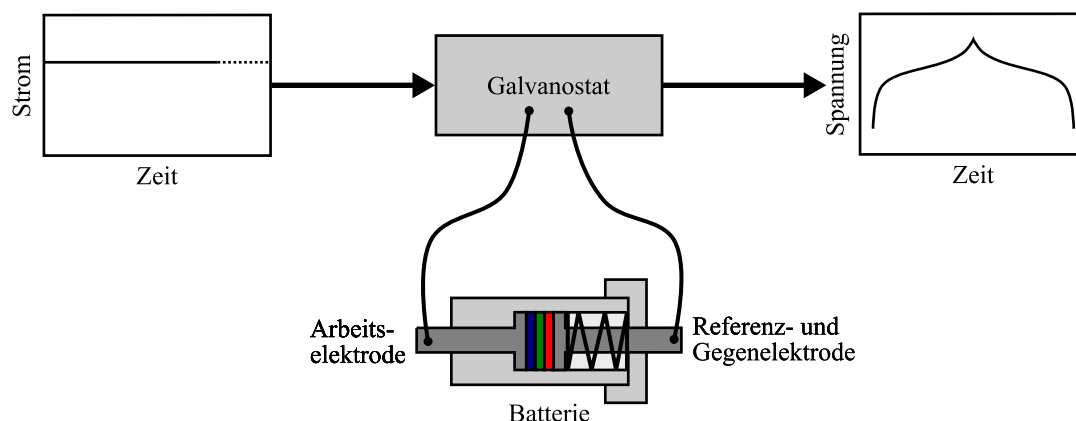


Bild 7.5: Schematische Darstellung eines galvanostatischen Lade- und Entladeexperiments mit konstantem Strom als Eingangssignal und daraus resultierender $U(t)$ -Kennlinie.

Beim Laden der Zelle ist der Strom positiv und beim Entladen negativ. In der vorliegenden Arbeit wird der Betrag des Stromes für das Laden und Entladen jeweils identisch gewählt. Der Spannungsbereich, in dem die Batterie ge- und entladen wird, ist dabei – analog zur Zyklovoltammetrie – vorgegeben. Erreicht die Spannung beim Laden der Batterie die obere Grenze, so schaltet der Galvanostat auf das Entladen um, bis die untere Spannungsgrenze erreicht ist. Damit ist ein Zyklus abgeschlossen. Werden mehrere Zyklen nacheinander durchlaufen, spricht man von zyklischem Laden und Entladen oder vom Zyklieren. Aus der Dauer des Lade- bzw. Entladevorgangs und dem vorgegebenen Strom kann dann entsprechend Gleichung 7.3 die umgesetzte Kapazität berechnet werden.

Eine Erweiterung des galvanostatischen Messens stellt das zyklische Laden und Entladen mit unterschiedlichen C-Raten dar (vgl. Abschnitt 2.1.2). Hierbei werden jeweils n Zyklen mit einer C-Rate von x C durchlaufen. Nach n Zyklen wird die C-Rate erhöht und es werden erneut n Zyklen durchlaufen. Anschließend wird wieder die C-Rate erhöht usw. Durch das Zyklieren mit steigender C-Rate kann die maximale Entladestromstärke bestimmt werden, bei der noch die volle Kapazität der Batterie entladen werden kann. Fällt die Kapazität in Abhängigkeit der steigenden C-Rate ab, so deutet dies darauf hin, dass nicht mehr die gesamte Elektrodenschicht ge- oder entladen wird. Aufgrund der höheren Lade- bzw. Entladegeschwindigkeit werden Lithium-Ionen dann nur noch aus bzw. in oberflächennahen Bereichen (de-)interkaliert, oder aber das Elektrodenmaterial wurde durch die zunehmende Geschwindigkeit bereits irreversibel beschädigt.

Die galvanostatischen Messungen werden ebenfalls im reversiblen Spannungsbereich von 3,2–4,2 V vs. Li/Li⁺ bei C-Raten von 0,1 C–20 C durchgeführt.

7.2 Diskussion der Ergebnisse

Aus der chemischen und strukturellen Analyse der LiCoO₂-Schichten in Abschnitt 4.2 haben sich die in Tabelle 4.6 aufgeführten Sputterparameter als geeignet herausgestellt. In Tabelle 7.1 sind nochmals die Präparationsparameter der LiCoO₂-Schichten für die elektrochemische Charakterisierung aufgeführt. Wie in Kapitel 6 erwähnt, werden jeweils 0,8 µm dicke LiCoO₂-Schichten abgeschieden.

7.2.1 Einfluss des Messaufbaus

Bei der Durchführung der elektrochemischen Experimente hat sich gezeigt, dass die Lage der Swagelok-Zelle bei den dreidimensionalen Proben einen entscheidenden Einfluss auf die erzielten Ergebnisse hat. Wird die Swagelok-Zelle, wie in Bild 7.6 a dargestellt,

Tabelle 7.1: Präparationsparameter zur Herstellung dünner LiCoO_2 -Schichten.

	Parameter	Wert
Sputtern	Leistung	300 W
	Atmosphäre	9 sccm Ar, 3 sccm O_2
	Druck	$8 \cdot 10^{-3}$ mbar
	Dauer	8 h
Tempern	Temperatur	700 °C
	Dauer	2 h
	Atmosphäre	O_2

zur Messung aufrecht gestellt, verbleibt der Flüssigelektrolyt in den Gräben und diese sind dadurch ionisch leitend mit der Anode verbunden. Die Messergebnisse zeigen keine unerwarteten Auffälligkeiten. Liegt die Zelle hingegen wie in Bild 7.6 b auf der Seite, läuft der Flüssigelektrolyt aufgrund der Schwerkraft aus den oberen Gräben heraus und sammelt sich an der unten liegenden Seitenwand der Swagelok-Zelle. Somit sind im oberen Bereich der Probe nur noch die mit aktivem Material beschichteten Plateaus der Substratoberfläche durch den mit Flüssigelektrolyt getränkten Separator elektrochemisch an das Lithium auf der Anodenseite angebunden, die Gräben selbst sind nicht mehr im Kontakt zum Elektrolyten.

In Bild 7.7 sind die jeweils ersten Ladekurven von zwei dreidimensionalen Dünnschichtbatterien dargestellt, bei denen die Swagelok-Zelle steht bzw. auf der Seite liegt. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Fall einer stehenden Swagelok-Zelle (Bild 7.7 a) die Ladekurve den typischen Verlauf für eine Dünnschichtbatterie zeigt, die liegende Zelle (Bild 7.7 b) dagegen ein undefiniertes Verhalten aufweist.

Bei der Charakterisierung einer zweidimensionalen Probe wirkt sich die Lage der Swagelok-Zelle dagegen nicht auf die Qualität des Messergebnisses aus, da hier die gesamte LiCoO_2 -Fläche immer durch den mit Elektrolyt getränkten Separator ionisch angebunden ist, unabhängig davon, ob sich ein Teil des Elektrolyts aufgrund einer liegenden Swagelok-Zelle am Boden sammelt.

7.2.2 Strom-Spannungs-Charakteristik

Die elektrochemische Aktivität der hergestellten zwei- und dreidimensionalen LiCoO_2 -Proben wird mittels zyklischer Voltammetrie bestimmt. Der elektrische Strom resultiert aus der Oxidation bzw. Reduktion des Cobalts:

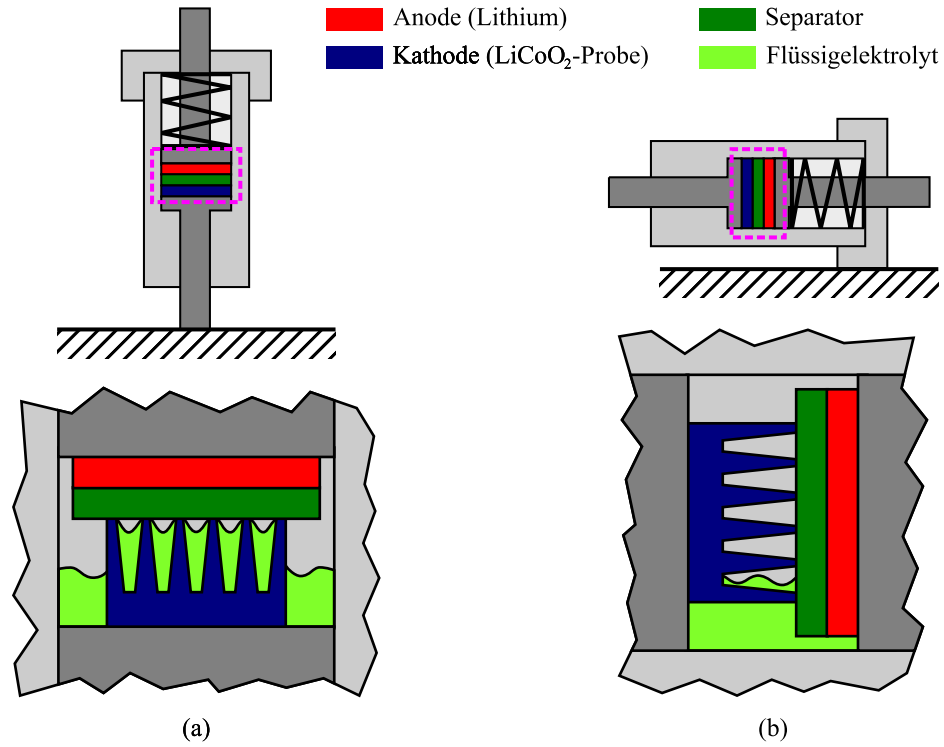


Bild 7.6: Schematische Darstellung der Verteilung des Flüssigelektrolyten in einer (a) stehenden und (b) liegenden Swagelok-Zelle.

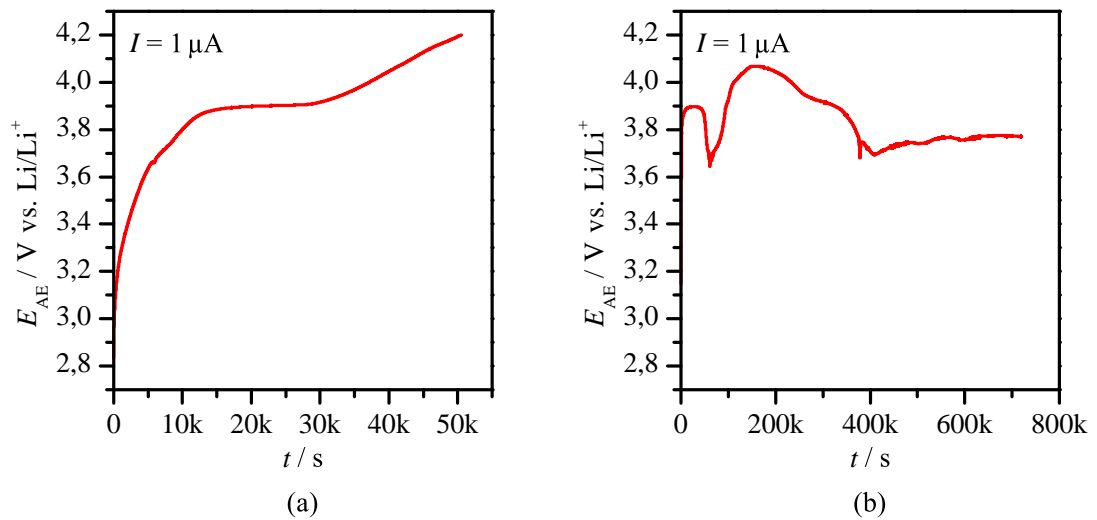
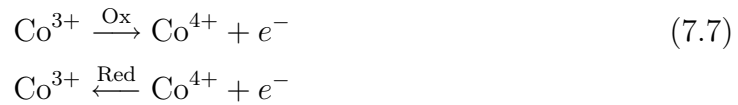


Bild 7.7: Erster Ladezyklus einer dreidimensionalen Batterie in einer (a) stehenden und (b) liegenden Swagelok-Zelle (E_{AE} : Potential an der Arbeitselektrode (LiCoO₂)).



die aus Gründen der Ladungsneutralität jeweils mit einer Aus- bzw. Wiedereinlagerung von Lithium-Ionen verbunden ist. Zu jedem freigewordenen Elektron wandert ein Lithium-Ion im inneren Stromkreis durch den Elektrolyten, damit ein elektrischer Stromfluss im äußeren Stromkreis zustande kommt. Durch die Oxidation- bzw. Reduktion erfährt das LiCoO_2 eine Phasenumwandlung, so dass bei den Strommaxima der Oxidation und Reduktion LiCoO_2 teilweise in seiner ursprünglichen Form sowie teilweise als delithiiertes $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ vorliegt. Demnach entsprechen die Oxidation und Reduktion des Cobalts auch dem Lade- bzw. Entladevorgang der Batterie. Solange bei der zyklischen Voltammetrie ein positiver Strom fließt, wird die Batterie geladen. Negative Ströme entsprechen einer Entladung.

7.2.2.1 Strom-Spannungs-Charakteristik bei sehr niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten

Zur Ermittlung der Strom-Spannungs-Kurven wird zunächst das angelegte Potential in Schritten von 0,05 mV/s erhöht, bis die obere Spannungsgrenze von 4,2 V erreicht wird. Anschließend wird die angelegte Spannung mit derselben Vorschubgeschwindigkeit verringert, bis die untere Grenze von 3,2 V erreicht ist. Alle Folgezyklen werden dann in dem genannten Spannungsbereich aufgenommen. In Bild 7.8 sind die aufgenommenen Zyklovoltammogramme einer 2D- und 3D- LiCoO_2 -Probe dargestellt.

Bei der zweidimensionalen Probe in Bild 7.8 a liegt das Strommaximum von 14 μA der Cobalt-Oxidation, d. h. der Deinterkalation von Lithium-Ionen aus der LiCoO_2 -Schicht, bei 3,94 V. Wird nach Erreichen der oberen Spannungsgrenze die angelegte Spannung wieder sukzessive verringert, so erscheint bei 3,87 V das Stromminimum, das der Reduktion von Co^{4+} zu Co^{3+} und damit der Interkalation der Lithium-Ionen zurück in die LiCoO_2 -Schicht entspricht. Die Potentialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak beträgt bei dieser Probe 70 mV und liegt damit ca. 23 % über der für einen reversiblen Prozess angegebenen Potentialdifferenz von 57 mV [31, 165, 166]. Eine erhöhte Potentialdifferenz bzw. Polarisation ist ein Anzeichen für kinetische Hemmungen bei der Ein- bzw. Auslagerung der Lithium-Ionen [31, 168]. Zur kinetischen Hemmung zählen die

- Durchtrittshemmung, die durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bedingt ist, sowie die

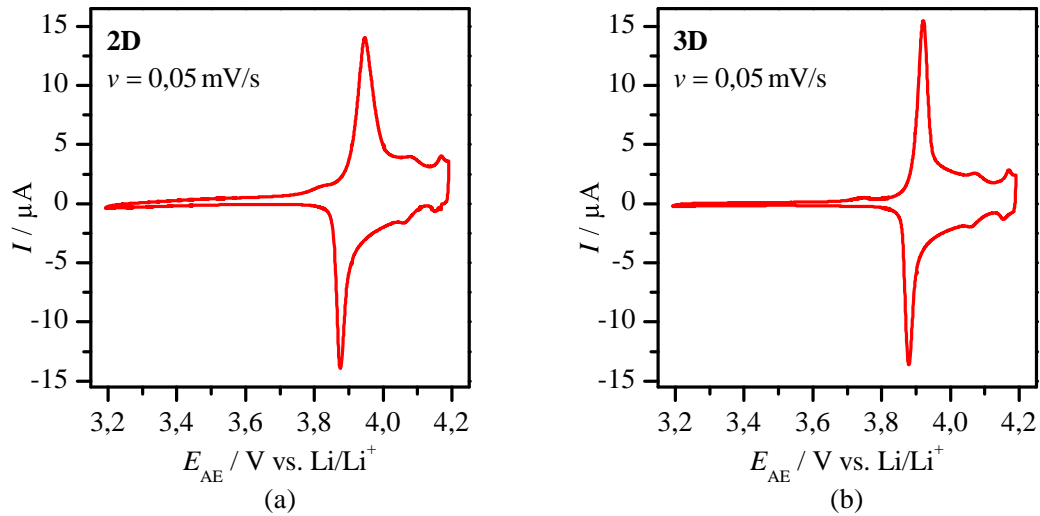


Bild 7.8: Zyklovoltammogramme einer (a) 2D- und (b) 3D-LiCoO₂-Probe. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt bei beiden Messungen $v = 0,05 \text{ mV/s}$.

- Diffusionshemmung, die durch zu geringe Diffusionsgeschwindigkeiten der Lithium-Ionen in der Kathode hervorgerufen wird [31].

Das Strommaximum und -minimum liegt bei der 3D-Probe in Bild 7.8 b bei 3,92 V bzw. 3,87 V und stimmt damit sehr gut mit der Lage der Oxidations- und Reduktionspeaks der 2D-Probe überein. Die Polarisation bei der 3D-Probe beträgt 50 mV und liegt damit sehr nahe bei der für einen reversiblen Prozess angegebenen Potentialdifferenz von 57 mV. Trotz der geringen Vorschubgeschwindigkeit von 0,05 mV/s kann schon ein Vorteil der 3D-Probe gegenüber der 2D-Probe beobachtet werden: Während die 2D-Probe bereits eine kinetische Hemmung aufweist, erfolgt der Ladungstransport bei der 3D-Probe aufgrund der größeren aktiven Oberfläche noch ungehemmt.

Sowohl bei der 2D- als auch der 3D-Probe treten bei Potentialen oberhalb von 4,0 V zwei weitere schwache Peaks auf: Bei der dreidimensionalen Probe liegen diese bei 4,07 sowie 4,17 V und bei der zweidimensionalen Probe bei 4,08 und 4,17 V. Reimers *et al.* ordnen diese Peaks einem weiteren Phasenübergang von einer geordneten zu einer ungeordneten Anordnung von Lithium-Ionen in der CoO₂-Struktur zu, bei dem sich das hexagonale Gitter der Schichtstruktur zu einem monoklinischen Gitter verzerrt und umgekehrt [61, 134]. In diesem Potentialbereich liegt nur noch eine Phase vor, nämlich Li_{0,5}CoO₂. Ein Vergleich mit der Literatur in Tabelle 7.2 zeigt, dass bereits publizierte Ergebnisse in dieser Arbeit reproduziert werden konnten.

Die Zyklovoltammogramme der 2D- und 3D-Probe weisen ein sehr ähnliches Erscheinungsbild auf. Der einzige markante Unterschied liegt in der Ausprägung des Oxidationspeaks, der bei der 3D-Probe schärfer ausgeprägt ist und damit eine definiertere

Tabelle 7.2: Vergleich zwischen in dieser Arbeit erzielten und in der Literatur publizierten Peaklagen für die Oxidation und Reduktion von Cobalt.

E_{Ox} / V	$E_{\text{Red}} / \text{V}$	Quelle
3,94	3,87	2D-Probe
3,92	3,87	3D-Probe
3,94	3,89	[54]
3,92	3,89	[134]
3,97	3,89	[145]

Lage aufweist als bei der 2D-Probe. Dies kann auf die stärkere Polarisierung der 2D-Probe gegenüber der 3D-Probe zurückgeführt werden, die bei der 2D-Probe zu einer abweichenden Deinterkalationskinetik und dadurch zu einer Beeinflussung des elektrochemischen Verhaltens führt. Die fast identische Größe der I - E -Kennlinien der 2D- sowie 3D-Batterie deckt sich mit den theoretischen Vorhersagen aus Abschnitt 5.3.3, dass das abgeschiedene Materialvolumen beim Sputtern auf einem planaren und einem strukturierten Substrat gleich groß ist und damit auch die erzielbare Kapazität der hergestellten LiCoO_2 -Proben. Wie in Abschnitt 7.1.1 erläutert, entspricht die Fläche unter dem auf die Vorschubgeschwindigkeit bezogenen Zyklovoltammogramm der transportierten Ladungsmenge und damit der Kapazität.

Zur Beurteilung der Reversibilität des Ladungstransferprozesses wird mit Gleichung 7.2 das Verhältnis $I_{\text{Red}}/I_{\text{Ox}}$ gebildet. Daraus ergibt sich für die zweidimensionale Probe $I_{\text{Red}}/I_{\text{Ox}} = 1,2$ und für die dreidimensionale Probe $I_{\text{Red}}/I_{\text{Ox}} = 1,04$. Demnach handelt es sich bei der 3D-Probe um einen nahezu reversiblen Prozess, was sich auch mit der geringeren Polarisierung dieser Probe aufgrund der größeren aktiven Oberfläche deckt (s. o.).

7.2.2.2 Polarisierungseffekte in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit

Wird nun die Vorschubgeschwindigkeit nach jedem abgeschlossenen Zyklus erhöht, so ergibt sich der in Bild 7.9 dargestellte Verlauf des gemessenen elektrischen Stroms in Abhängigkeit vom angelegten Potential einer 2D- und 3D-Probe. Die zunehmende Verschiebung des Oxidations- und Reduktionspeaks zu höheren bzw. zu niedrigeren Potentialen führt in Übereinstimmung mit der Literatur zu einer Zunahme der Polarisierung mit steigender Vorschubgeschwindigkeit [31, 165]. In den I - E -Verläufen in Bild 7.9 fällt außerdem auf, dass mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit die zwei schwachen Peaks oberhalb von 4,0 V durch die Verschiebung der Oxidations- und Reduktionsstrompeaks überlagert werden. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Intensität des Oxidations- und Reduktionsstrompeaks mit steigender Vorschubgeschwindigkeit

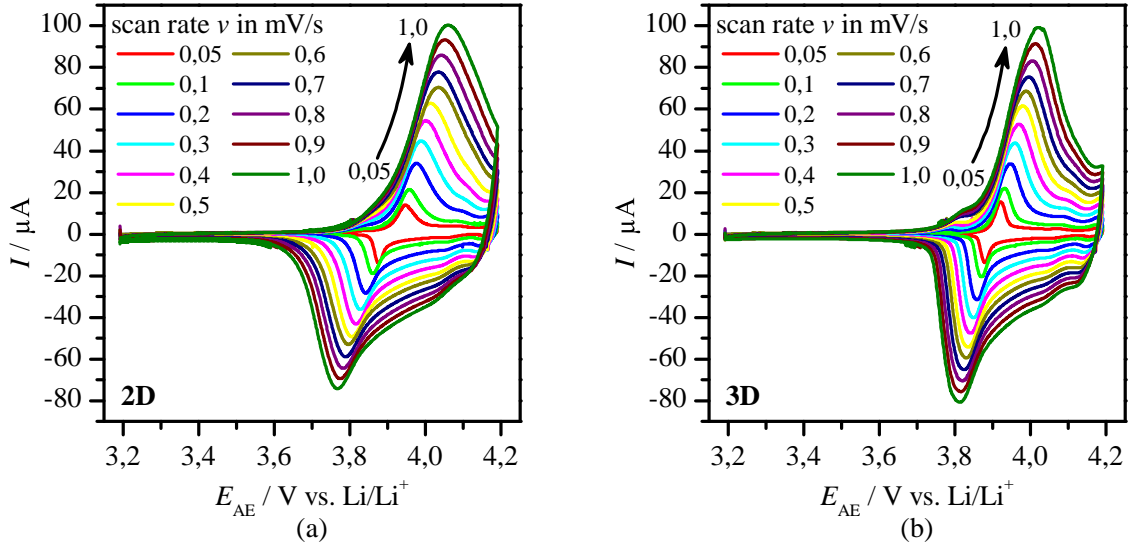


Bild 7.9: Strom-Spannungs-Kennlinie einer (a) 2D- und (b) 3D-LiCoO₂-Probe mit steigender Vorschubgeschwindigkeit v .

keit zunimmt. Auch diese Ergebnisse decken sich mit denen anderer Forschergruppen [125, 128, 134, 169–171]. Levi *et al.* zeigen, dass sich bereits ab einer Vorschubgeschwindigkeit $v > 0,02 \text{ mV/s}$ die Peaklagen verändern und dass die Intensität der Strompeaks mit v zunimmt [169, 170].

Einen Zusammenhang zwischen Vorschubgeschwindigkeit v und Peakstromintensität $I_{\text{Ox,Red}}$ stellt die Gleichung von Randles-Sevcik her. Für einen gehemmten Ladungsdurchtritt, was aus der zunehmenden Polarisation in Bild 7.9 hervorgeht, gilt [31]:

$$I_{\text{Ox,Red}} = 3,01 \cdot 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} D^{1/2} c \cdot v^{1/2} \quad (7.8)$$

mit der Anzahl n der transferierten Elektronen pro reagierendem Molekül, dem Durchtrittsfaktor α , dem chemischen Diffusionskoeffizienten D und der Lithium-Konzentration c in der Elektrode (LiCoO₂). Nach Gleichung 7.8 ist $I_{\text{Ox,Red}} \sim v^{1/2}$. Trägt man nun die Peakströme der Oxidationsreaktion für die zwei- und dreidimensionale Probe als Funktion von $v^{1/2}$ auf (vgl. Bild 7.10 a), ergibt sich in guter Näherung ein linearer Zusammenhang gemäß Gleichung 7.8, wie es für einen durch Festkörperdiffusion kontrollierten Prozess zu erwarten ist [125, 128].

Potentialbestimmend für die Oxidation ist die Konzentration von Co³⁺ an der Oberfläche der LiCoO₂-Kathode, also an der Phasengrenze zum Elektrolyten. Bei sehr langsamen Potentialänderungen, wie $v = 0,05 \text{ mV/s}$, bleibt den Lithium-Ionen ausreichend Zeit, um aus der Tiefe der LiCoO₂-Schicht zur Oberfläche zu diffundieren, so dass an

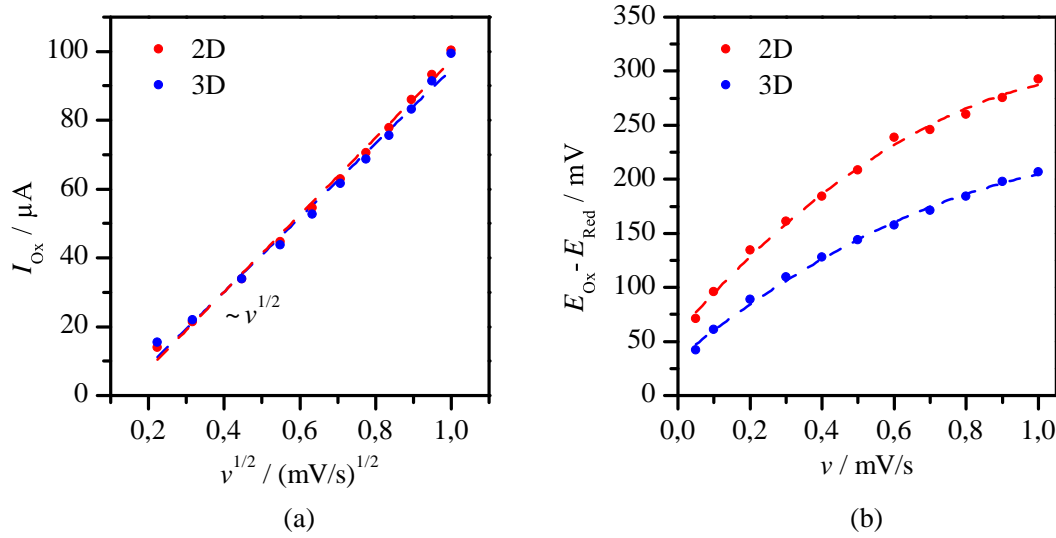


Bild 7.10: In (a) ist I_{Ox} als Funktion von \sqrt{v} aufgetragen und in (b) ist $\Delta E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$ in Abhängigkeit von v dargestellt.

der Oberfläche stets Co^{3+} für eine weitere Oxidation zur Verfügung steht. Die Lithium-Ionen sind dann in der LiCoO_2 -Schicht gleichmäßig verteilt. Auf diese Weise kann die volle Kapazität der Batterie umgesetzt werden. Wird die Vorschubgeschwindigkeit erhöht, entsteht aufgrund der langsamen Festkörperdiffusion der Lithium-Ionen eine Verarmung an oxidierbarem Co^{3+} an der Oberfläche, so dass weniger Elektronen freigesetzt werden können und dadurch der Strom im äußeren Stromkreis wieder abfällt. In diesem Fall ist nur ein Teil der möglichen Zellkapazität umgesetzt worden. Diese Hemmung des Ladungsdurchtritts führt dazu, dass die Intensität des Oxidationspeaks nicht in dem Maße ansteigt, wie sie – auf die jeweilige Vorschubgeschwindigkeit normiert – im ungehemmten Fall müsste, um bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten die gleiche Kapazität wie bei $v = 0,05 \text{ mV/s}$ zu erzielen. Demnach wird die Peakintensität durch den Zellwiderstand limitiert, der durch die Diffusionsgeschwindigkeit in der LiCoO_2 -Schicht sowie die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bestimmt wird. Für die Reduktion gilt entsprechendes. Im Gegensatz zu den hier erzielten Ergebnissen können Tang *et al.* mit einer $0,25 \mu\text{m}$ dicken LiCoO_2 -Schicht erst ab $v > 1 \text{ mV/s}$ einen linearen Zusammenhang zwischen I_{Ox} und $v^{1/2}$ gemäß der Randles-Ševčík-Gleichung und damit eine Ladungsdurchtrittshemmung beobachten [172]. Da die Schicht deutlich dünner ist als die Schichten aus den Experimenten in der vorliegenden Arbeit, tritt eine Hemmung des Ladungsdurchtritts erst bei wesentlich höheren Vorschubgeschwindigkeiten auf.

Trägt man die Potentialdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak für die zwei- und die dreidimensionale Probe als Funktion der Vorschubgeschwindigkeit auf, ergibt sich der in Bild 7.10 b dargestellte Verlauf. Es ist ein deutlicher Unterschied

zwischen 2D- und 3D-Probe zu erkennen: Die Steigung der 2D-Probe ist höher als die der 3D-Probe, d. h. die Polarisation ändert sich bei der dreidimensionalen Probe langsamer als bei der zweidimensionalen. Daraus lässt sich folgern, dass aufgrund der geringeren Schichtdicken im Graben der Ladungsdurchtritt bei der 3D-LiCoO₂-Probe eine geringere Hemmung aufweist als bei der 2D-Probe, da die Diffusionswege für die Lithium-Ionen kürzer sind. Zudem weisen die zwei- und dreidimensionale Probe, wie in Abschnitt 5.3.3 erläutert, eine vergleichbare Kapazität auf, weshalb bei gegebenem Potential die gleiche Menge an Lithium-Ionen bewegt wird. Dies führt zu den nahezu identischen Oxidationsströmen in Bild 7.10 a. Aufgrund der 2,45-fachen aktiven Oberfläche der 3D-Probe müssen jedoch weniger Lithium-Ionen pro Quadratzentimeter aktiver Oberfläche ein- bzw. ausgelagert werden, was zu einer geringeren Flächenstromdichte j führt. Auch dies trägt dazu bei, dass es im Vergleich zur 2D-Probe erst bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten zu einer vergleichbaren Hemmung des Ladungsdurchtritts an der Elektrodenoberfläche kommt. Da der Verlauf von $\Delta E = E_{\text{Ox}} - E_{\text{Red}}$ in Bild 7.10 b maßgeblich durch die Polarisation bedingt ist, kann hier keine strenge Korrelation zur größeren Oberfläche der 3D-Probe aufgestellt werden. Diese Ergebnisse zeigen vielmehr qualitativ eine Steigerung der gleichzeitigen Aufnahme bzw. Abgabe von Lithium-Ionen durch die Verwendung von strukturierten Substraten im Vergleich zu zweidimensionalen Batterien. Sie lassen damit den Schluss zu, dass eine Steigerung der Leistungsdichte durch 3D-Batterien möglich ist.

7.2.2.3 Bestimmung der Kapazität aus den ermittelten Strom-Spannungs-Kennlinien

Wie zuvor erwähnt, entspricht die Fläche unter der auf die Vorschubgeschwindigkeit bezogenen Strom-Spannungs-Kennlinie der umgesetzten Kapazität der Zelle. Zur Bestimmung des Kapazitätsabfalls aus den ermittelten I - E -Kennlinien wird demnach der gemessene Strom auf die Vorschubgeschwindigkeit bezogen. Die entsprechenden Verläufe von I/v sind für die 2D- und 3D-Probe in Bild 7.11 gegen das angelegte Potential aufgetragen.

Mit Gleichung 7.6 lässt sich daraus durch numerische Integration die umgesetzte Kapazität C_{Ox} für die Oxidationsreaktion berechnen. Diese ist für die 2D- und 3D-Probe in Bild 7.12 a gegen die Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die Oxidationskapazität der 2D- und 3D-Probe mit steigenden Werten für v stark abnimmt. Dies deckt sich mit der Aussage aus dem vorangegangenen Abschnitt, dass mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit aufgrund der steigenden Ladungsdurchtrittshemmung nur ein Teil der Kapazität umgesetzt wird. Ferner fällt auf, dass der Verlauf von C_{Ox} bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten für die 3D-Batterie sogar eine geringere Kapazität zeigt als für die 2D-Batterie. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass aufgrund von Prozessschwankungen das abgeschiedene LiCoO₂-Gesamtvolumen

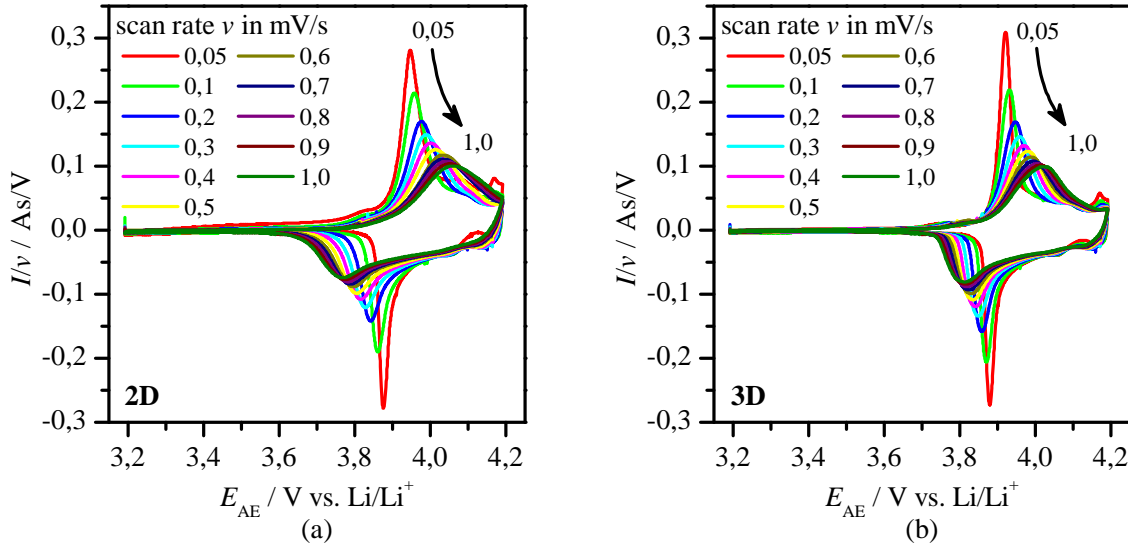


Bild 7.11: Verlauf des auf die Vorschubgeschwindigkeit bezogenen Stromes I/v in Abhängigkeit des angelegten Potentials bei steigender Vorschubgeschwindigkeit v einer (a) 2D- und (b) 3D-LiCoO₂-Probe.

bei der 3D-Probe geringer ist als bei der 2D-Probe und der Kapazitätsabfall daher mit der geringeren Gesamtkapazität ($C_{\text{Ox}}(v = 0,05)$) skaliert.

Gleichzeitig nimmt bei beiden Proben der Reststrom im Umkehrpunkt $I_{\text{UK},0}$ mit steigenden Werten für v zu (vgl. Bild 7.12 b). Die Intensität von $I_{\text{UK},0}$ ist ein Maß für den fehlenden Kapazitätsanteil bei C_{Ox} in Bild 7.12 a und damit auch für die Verringerung der Fläche unter der I/v - E -Kennlinie in Bild 7.11 a und Bild 7.11 b. Solange $I_{\text{UK},0} > 0$ ist, ist die Oxidation und damit die Ladung der Batterie noch nicht abgeschlossen. Lithium-Ionen aus der Tiefe der Elektrode diffundieren nach und durchdringen somit erst bei höheren Potentialen und damit zu einem späteren Zeitpunkt die Oberfläche der Elektrode, was zu der Verschiebung des Oxidationspeaks in Bild 7.9 bzw. Bild 7.11 führt. Wird bei Erreichen von 4,2 V das angelegte Potential konstant auf diesem Wert gehalten, so ist zu erwarten, dass $I_{\text{UK},0}$ allmählich gegen Null geht. Dann kann auch bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten letztendlich die volle Kapazität der Zelle umgesetzt werden. Aus Bild 7.12 b wird ersichtlich, dass der Reststrom im Umkehrpunkt bei der 3D-Probe linear ansteigt, bei der 2D-Probe hingegen die Steigung der Kennlinie mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit weiter zunimmt. Demnach ist im dreidimensionalen Fall bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit eine größere umgesetzte Kapazität bezogen auf die Nominalkapazität zu erwarten als im zweidimensionalen. Betrachtet man den Kapazitätsabfall in Bild 7.12 a, so ist dieser bei der 3D-Probe geringer als bei der 2D-Probe, was sich mit dem Verlauf von $I_{\text{UK},0}$ in Bild 7.12 b deckt.

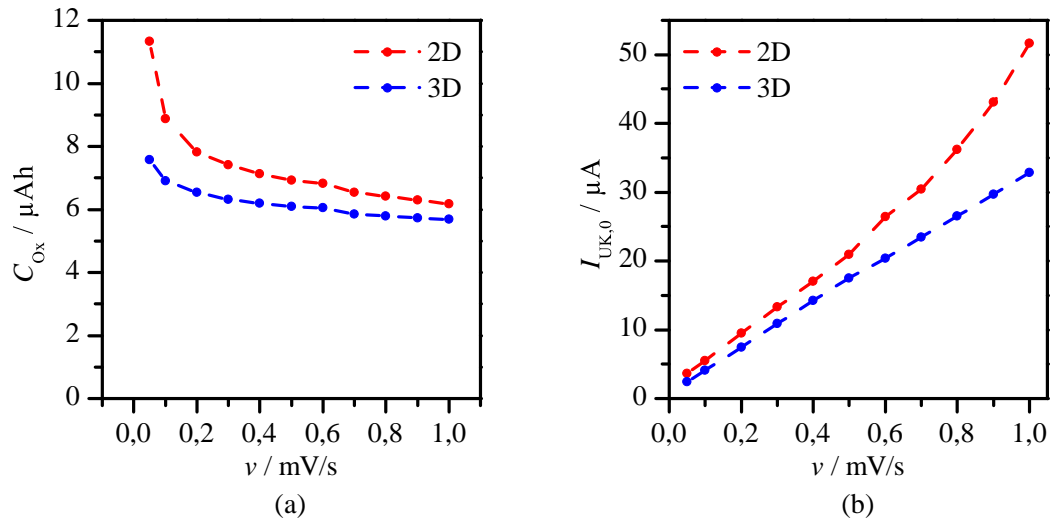


Bild 7.12: (a) Umgesetzte Kapazität während Oxidation (Hinlauf) und (b) Strom im Umkehrpunkt $I_{UK,0}$ in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit v .

7.2.2.4 Einfluss des Siliziumsubstrats auf den Strom-Spannungs-Verlauf

Die Abscheidung von $LiCoO_2$ durch eine Schattenmaske hindurch ist nicht nur nötig, um wie in Kapitel 6 erwähnt eine definierte Fläche zu erhalten, sondern auch um die Bedeckung der Bruchkante durch $LiCoO_2$ zu vermeiden. Den Vergleich zwischen zwei 2D- $LiCoO_2$ -Proben, die ohne sowie mit Schattenmaske hergestellt wurden, zeigen die Zyklovoltammogramme in Bild 7.13. Zusätzlich ist eine REM-Aufnahme der Bruchkantenbedeckung durch $LiCoO_2$ abgebildet.

Im Vergleich zu den zuvor aufgezeigten Zyklovoltammogrammen ist eine starke Verbreiterung sowie eine deutlich geringere Intensität der Strompeaks zu beobachten, die Lage des Oxidations- und Reduktionspeaks beider Proben ist jedoch identisch. Ferner zeigt sich nach Aufbau der Probe in der Swagelok-Zelle stets eine um 1 V geringere offene Klemmenspannung als bei Proben, die mit Schattenmaske hergestellt wurden. Bei letzteren liegt die offene Klemmenspannung im Bereich 2,8–2,9 V. Die geringere offene Klemmenspannung sowie die Verbreiterung der Strompeaks und die daraus resultierende geringere Intensität wird auf die Reaktion von Silizium mit der $LiCoO_2$ -Schicht zurückgeführt: Es ist bekannt, dass Silizium eine hohe Reaktivität mit Lithium zeigt, weshalb es auch als Anodenmaterial für Batterien untersucht wird [173–179]. Es lässt sich daher vermuten, dass die Lithium-Ionen an der Bruchkante in das Silizium bzw. SiO_2 eindiffundieren und dieses lithiieren:



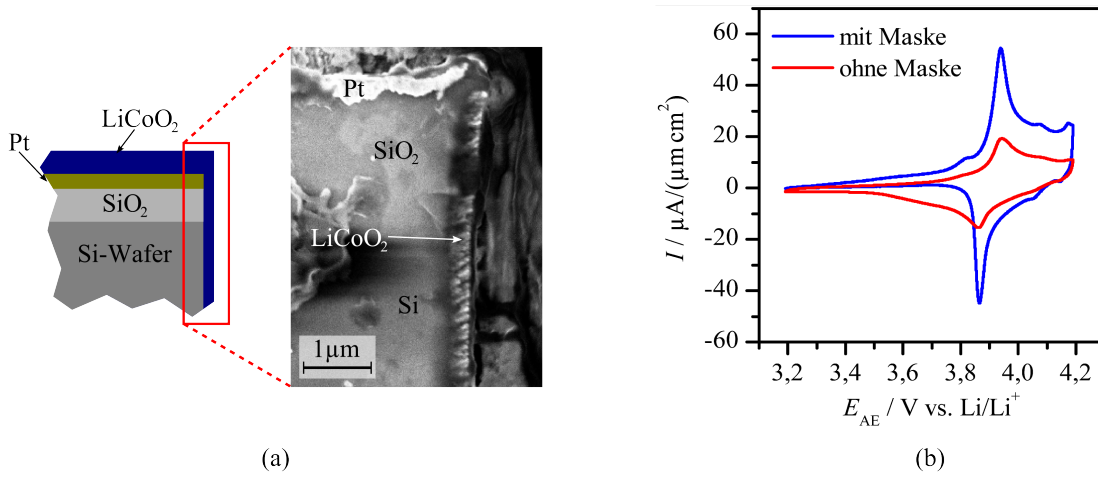
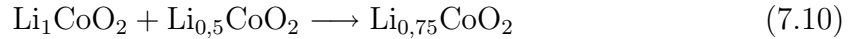


Bild 7.13: Bedeckung der Bruchkante der Probe durch LiCoO_2 : (a) Schema und REM-Aufnahme, (b) Zyklovoltammogramm der Probe aus (a) im Vergleich zu einer Probe, die durch eine Schattenmaske gesputtert wurde.

Daraus resultiert ein Zweiphasensystem, in dem LiCoO_2 auf dem Platin-Stromsammler tatsächlich als LiCoO_2 vorliegt, an der Bruchkante im Bereich des Siliziums bzw. des Siliziumoxids jedoch als $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Da LiCoO_2 sowohl ein Elektronen- als auch ein Ionenleiter ist, erfolgt ein Austausch von Lithium-Ionen zwischen diesen beiden Phasen, so dass bspw. für $x = 0,5$ in Summe



vorliegt. Demzufolge entspricht das ermittelte Zyklovoltammogramm dem einer $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Schicht, die ein Lithiumdefizit aufweist, woraus die geringe Peakintensität resultiert.

Eine weitere denkbare Erklärung kann die hohe Affinität von Silizium zum Sauerstoff geben. Für den Fall der Auslagerung von Lithium-Ionen aus der LiCoO_2 -Schicht wirkt das dabei entstehende Co^{4+} als Oxidationsmittel für das Silizium. Dadurch wird Co^{4+} wieder zu Co^{3+} reduziert und steht dann bei der Reduktion nicht mehr für die Aufnahme von Lithium-Ionen zur Verfügung, was ebenfalls zu einer geringeren Entladekapazität führt.

Weiterhin ist auch die Bildung von Co^{2+} denkbar, das 1/3 des Cobaltgehalts in Co_3O_4 ausmacht, 2/3 der Cobaltatome liegt in Co_3O_4 als Co^{3+} vor [54, 151]. Dies führt dann zu einer elektrochemischen Inaktivität von Teilen der Kathode, die damit auch nicht mehr zur Kapazität beitragen.

7.2.3 Galvanostatische Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Zellspannung

Neben der elektrochemischen Charakterisierung mittels zyklischer Voltammetrie werden in der vorliegenden Arbeit auch galvanostatische Messungen an den hergestellten zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtbatterien durchgeführt. Wie in Abschnitt 7.1.2 dargelegt, wird dabei der Zelle ein konstanter Strom aufgeprägt und der zeitliche Verlauf der Zellspannung ausgewertet. Auch aus diesen Messungen lässt sich mit Gleichung 7.3 durch numerische Integration die Kapazität der Zelle bestimmen.

7.2.3.1 Zyklisierung mit konstanter C-Rate

Der zeitliche Verlauf der Zellspannung über einen Zyklus einer zwei- und dreidimensionalen Zelle ist in Bild 7.14 dargestellt. Beide Proben wurden mit identischen Sputter- und Temperparametern hergestellt und mit einem konstanten Strom von $I = 1 \mu\text{A}$ in einem Spannungsbereich von 3,2–4,2 V zyklisiert.

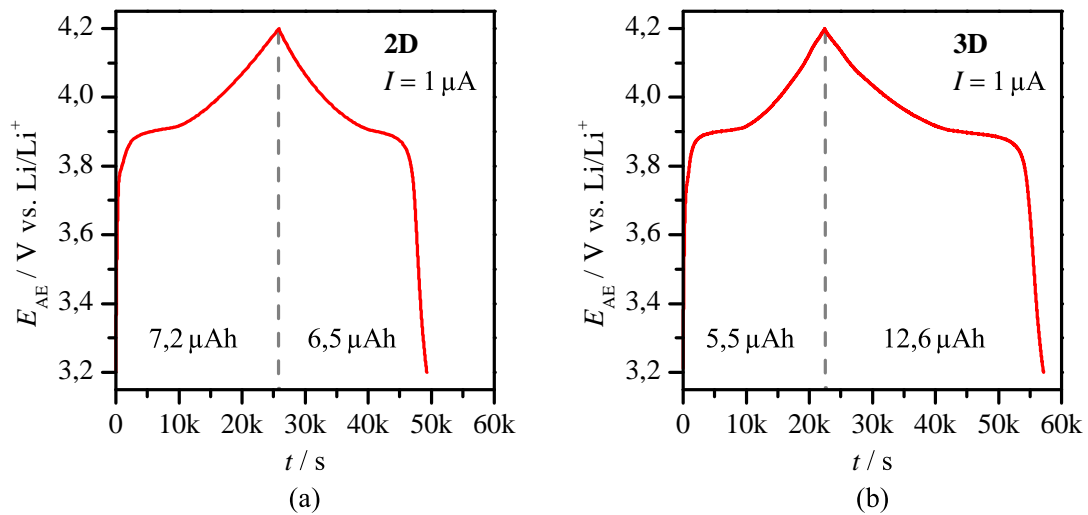


Bild 7.14: Ein Zyklus einer (a) 2D- und (b) 3D-LiCoO₂-Probe mit 0,8 μm Schichtdicke und $5 \times 5 \text{ mm}^2$ projizierter Grundfläche. Beide Proben wurden mit einem konstanten Strom von $1 \mu\text{A}$ zyklisiert.

Im ersten Teil des Spannungsverlaufs der 2D- und 3D-Probe – dem Ladevorgang der Zelle – steigt die Spannung zunächst rapide auf ca. 3,9 V an und flacht dann zu einem Plateau ab. Bei 3,9 V durchläuft LiCoO₂ ein Zweiphasengebiet, das der Deinterkalation von Lithium-Ionen zugeschrieben wird [61, 135]. In diesem Bereich koexistieren LiCoO₂ und bereits teilweise delithiiertes Li_{1-x}CoO₂ [54, 61, 135, 180]. Dieses Plateau entspricht dem Oxidationspeak in den Zyklovoltammogrammen aus Bild 7.8. Nach diesem Plateau steigt die Spannung weiter bis auf 4,2 V an. Bei Erreichen der oberen

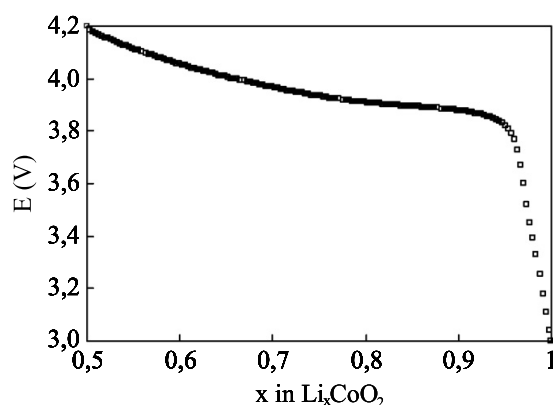


Bild 7.15: Entladekurve einer LiCoO_2 -Kathode aus [172].

Spannungsgrenze von 4,2 V wird die Stromrichtung umgekehrt und die Zelle wieder bis auf 3,2 V entladen. Dabei wird erneut das Zweiphasengebiet in Form eines Plateaus bei ca. 3,9 V durchlaufen, das dem Reduktionspeak in den Zyklovoltammogrammen aus Bild 7.8 entspricht. Die schwache Ausprägung des Plateaus ist typisch für dünne Schichten und wird u. a. auch in [48, 54, 172] beobachtet (vgl. Bild 7.15).

In den Lade- bzw. Entladekurven aus Bild 7.14 fällt auf, dass bei identischen Präparationsbedingungen die zweidimensionale Probe mit $6,5 \mu\text{Ah}$ nur etwa die Hälfte der Entladekapazität der dreidimensionalen Probe mit $12,6 \mu\text{Ah}$ aufweist, obwohl der Theorie zufolge das abgeschiedene Materialvolumen und damit auch die Kapazität der LiCoO_2 -Schicht im zwei- wie auch dreidimensionalen Fall gleich sein sollte. Betrachtet man auch das Verhältnis von Lade- zu Entladekapazität, so ist die Entladekapazität der 2D-Probe etwas geringer als die Ladekapazität mit $7,2 \mu\text{Ah}$. Dies kann auf die Bildung einer wenige Ångström dicken SEI-Schicht zurückgeführt werden, die sich durch die Zersetzung bzw. Oxidation des Flüssigelektrolyten bildet, sobald dieser in Kontakt mit der LiCoO_2 -Kathode kommt [12, 181–183]. Diese SEI-Schicht weist die Eigenschaften eines Festkörperelektrolyten auf, da sie nicht durchlässig für Elektronen ist [184]. Mit der SEI-Bildung geht ein irreversibler Verlust von Lithium-Ionen einher, was die geringere Entladekapazität im Falle der 2D-Probe erklärt. Nach Abschluss der SEI-Bildung nach einigen Zyklen lässt die Kapazitätsabnahme nach, wie in Bild 7.16 der Verlauf der Entladekapazität der zweidimensionalen LiCoO_2 -Probe zeigt.

Bei der dreidimensionalen LiCoO_2 -Probe in Bild 7.14 b fällt dagegen auf, dass die Entladekapazität mit $12,6 \mu\text{Ah}$ mehr als doppelt so hoch ist wie die Ladekapazität mit $5,5 \mu\text{Ah}$. Dies ist ein Indiz dafür, dass mehr Lithium-Ionen wieder in der LiCoO_2 -Schicht der 3D-Probe eingelagert werden als zuvor ausgelagert wurden. Für dieses Verhalten kommen zwei mögliche Ursachen – oder eine Kombination aus beiden – in Betracht:

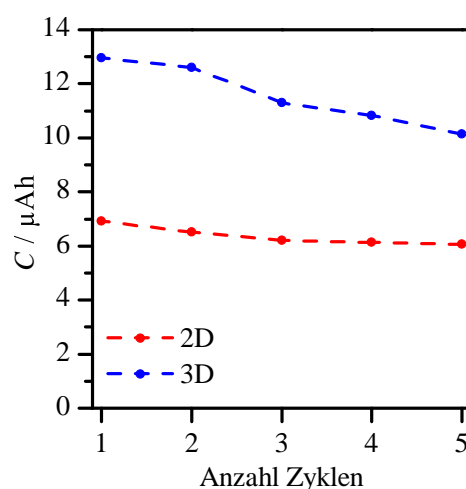


Bild 7.16: Verlauf der Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl einer zwei- und dreidimensionalen LiCoO_2 -Probe mit $0,8 \mu\text{m}$ Schichtdicke.

1. Die Verwendung eines strukturierten Substrats führt an der Oberfläche der Probe zur Abscheidung von nahezu stöchiometrischem LiCoO_2 , in den Gräben hingegen zu $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (vgl. Abschnitt 4.2.2).
2. Durch eine undichte Platinschicht im Bereich des Grabenbodens reagieren Lithium-Ionen während der LiCoO_2 -Abscheidung mit der SiO_2 -Schicht, so dass sich im Grabenbereich eine $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Schicht mit Lithium-Defizit ausbildet (vgl. Abschnitt 7.2.2).

Infolge der Einlagerung einer größeren Menge Lithium-Ionen im Vergleich zur Auslagerung können Diffusionskanäle blockiert oder die Cobaltoxidstruktur partiell zerstört werden, was zu einer elektrochemischen Inaktivität von Teilen der LiCoO_2 -Schicht und damit zu einem stärkeren Abfall der Entladekapazität der 3D-Probe in Bild 7.16 führen kann.

In Bild 7.17 sind die Lade- und Entladekapazität einer weiteren 2D- LiCoO_2 -Probe mit $0,65 \mu\text{m}$ Schichtdicke über zehn Zyklen dargestellt. Hier lässt die Abnahme der Entladekapazität nicht sichtbar nach: Im ersten Zyklus ist die ermittelte Entladekapazität größer als $8 \mu\text{Ah}$ und sinkt innerhalb von zehn Zyklen auf etwa $7 \mu\text{Ah}$. Ein solches Verhalten wird auch von weiteren Forschergruppen beobachtet [185–187]. Bild 7.17 zeigt außerdem den Verlauf der Coulomb'schen Effizienz dieser 2D- LiCoO_2 -Probe, die ca. $\eta = 70\%$ beträgt und auf die noch andauernde SEI-Formierung zurückgeführt wird. Auch Zhu *et al.* und Cho *et al.*, beobachten eine stetige Abnahme der Entladekapazität mit steigender Zyklenzahl [186, 187]. Demgegenüber stehen die Ergebnisse von Ruffo *et al.*, die einen Anstieg der Coulomb'schen Effizienz auf fast 100 % nach etwa 20 Zyklen nachweisen [185]. Dies kann als deutliches Indiz für den Abschluss der

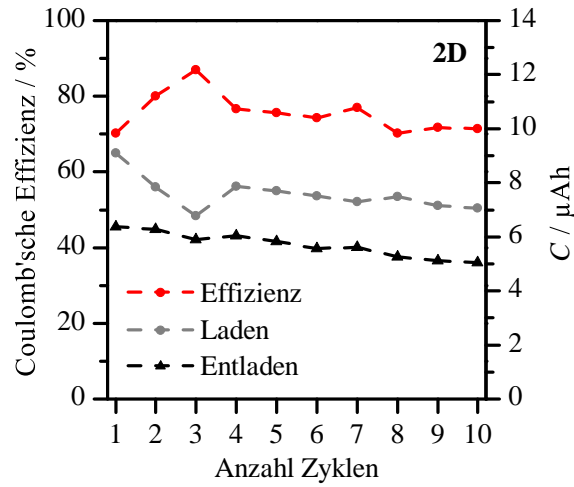


Bild 7.17: Coulomb'sche Effizienz einer 2D-Probe mit 0,65 μm Schichtdicke. Alle Messungen wurden mit einem konstanten Strom von 1 μA bei einer projizierten Grundfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ durchgeführt.

SEI-Bildung gesehen werden, die in den hier gezeigten Messungen aber noch nicht zu erkennen ist.

Bei einer angenommenen Dichte von $\rho_{\text{LiCoO}_2} = 5,06 \text{ g/cm}^3$ beträgt die erzielte spezifische Kapazität der 0,65 μm dicken 2D-LiCoO₂-Probe aus Bild 7.17 $C_{\text{spez}} = 85 \text{ mAh/g}$ und ist damit deutlich geringer als die theoretische spezifische Kapazität von LiCoO₂ mit $C_{\text{spez, theo}} = 137 \text{ mAh/g}$ [18, 140, 188]. Auch Park *et al.* erzielen beim Laden nur etwa 50 % der theoretischen Kapazität von LiCoO₂, beim Entladen erreichen sie nur noch ca. 40 % [56]. Ohzuku *et al.* können dagegen eine spezifische Kapazität von 125 mAh/g bei einer Coulomb'schen Effizienz von 98,5–99,5 % erzielen [189]. Ziebert *et al.* erreichen sogar eine spezifische Kapazität von 133,2 mAh/g, die jedoch nach 25 Zyklen auf 80 % ihres Anfangswertes abfällt [48].

Aus den in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnissen geht hervor, dass sich bei niedrigen C-Raten bzw. Lade- und Entladeströmen das Verhalten der zwei- und dreidimensionalen Batterien unterscheidet. Jedoch ist gemäß der Ergebnisse aus Abschnitt 7.2.2, die das gleiche Verhalten der 2D- und 3D-LiCoO₂-Proben bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten zeigen, auch bei den galvanostatischen Untersuchungen mit sehr niedrigen Lade-/Entladeströmen ein ähnliches Verhalten beider Batterien zu erwarten. Für diese Unterschiede zwischen 2D- und 3D-Batterien gibt es eine Reihe möglicher Erklärungen. Zum einen können Prozessschwankungen, die zu einer geringeren Abscheiderate und somit auch zu einer geringeren Schichtdicke führen, die Ursache sein. Eine reduzierte Schichtdicke hat wiederum Einfluss auf die Kapazität der hergestellten Probe ($V_{\text{LiCoO}_2} \sim C_{\text{LiCoO}_2}$). Zum anderen sind bei der 3D-Probe unterschiedliche Beschaffenheiten der LiCoO₂-Schicht in den Gräben und an der Oberfläche des struk-

turierten Substrats denkbar: Neben einer schlechteren Haftung der LiCoO_2 -Schicht auf dem Platin-Stromsammeler, die zu einem schlechteren elektrischen Kontakt zwischen Platin und LiCoO_2 führt, kann auch die Stöchiometrie der LiCoO_2 -Schicht im Graben von der an der Oberfläche abweichen, so dass bspw. im Graben ein Lithiumdefizit vorherrscht.

7.2.3.2 Zyklisierung mit steigender C-Rate

Erhöht man während des Zyklierens sukzessive die C-Rate, so verringert dies die erzielbare Kapazität der Batterie [190]. Aus solchen Messungen lässt sich die maximal zulässige Entladestromstärke ermitteln, bis zu welcher nahezu die volle Kapazität der Batterie zur Verfügung steht. Bei den größeren aktiven Oberflächen von 3D-Batterien ist eine höhere Grenzstromstärke zu erwarten als bei 2D-Zellen, da mehr Lithium-Ionen zur selben Zeit die Oberfläche der Elektroden durchdringen können. In Bild 7.18 ist die relative Entladekapazität einer zwei- sowie dreidimensionalen LiCoO_2 -Probe in Abhängigkeit der Zyklenzahl für unterschiedliche C-Raten im Bereich von 0,1 C bis 20 C aufgetragen. Die ermittelten Kapazitäten sind auf die Entladekapazität im ersten Zyklus normiert.

Wie zu erwarten, verringert sich die Kapazität der 2D-Probe, sobald die C-Rate erhöht wird. Bei 0,5 C werden nur noch 67 % der Initialkapazität erreicht, bei 1 C sind es nur noch 53 %. Wird zwischendurch, wie in Bild 7.18 bspw. nach 15 und 35 Zyklen, wieder

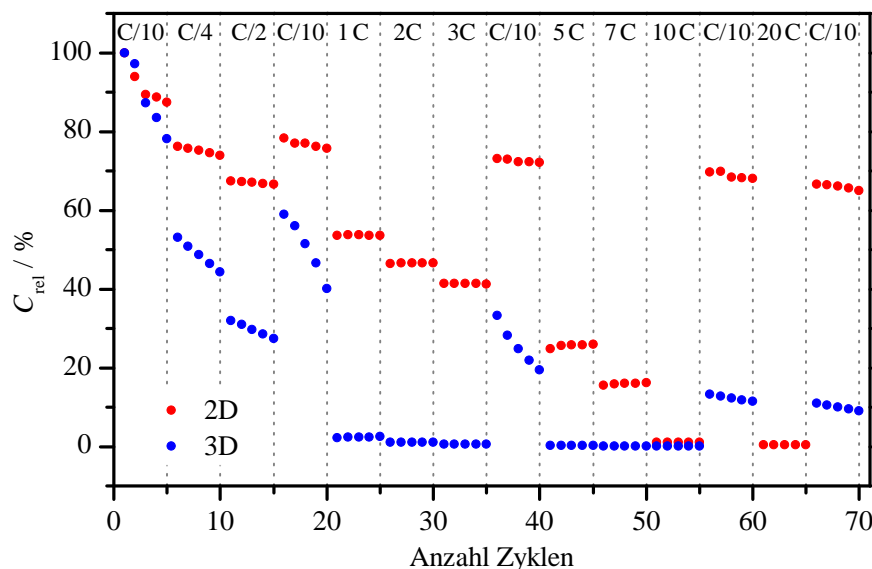


Bild 7.18: Relative Kapazität einer zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtbatterie in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate. Die Zieldicke der LiCoO_2 -Schicht beträgt jeweils $0,8 \mu\text{m}$ bei einer projizierten Grundfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

mit 0,1 C ge- und entladen, so ist ein Anstieg der Kapazität zu beobachten. Es ist jedoch ersichtlich, dass mit steigender Zyklenzahl die Kapazität auch bei einer niedrigen Entladerate von 0,1 C sukzessive abnimmt. Dies kann auf eine Degradation der LiCoO₂-Schichten durch elektrochemische Beanspruchung zurückgeführt werden. Bei der Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen erfährt die LiCoO₂-Elementarzelle Volumenänderungen, die zu irreversiblen Veränderungen der Cobaltoxidstruktur führen können [54]. Demnach ist neben der steigenden Anzahl Zyklen und der beschriebenen SEI-Bildung vermutlich auch das Zyklieren mit hohen C-Raten Ursache für diesen Kapazitätsverlust. Wie zuvor in diesem Abschnitt erwähnt, ist bei einer 3D-LiCoO₂-Probe ein geringerer Abfall der Entladekapazität zu erwarten. Betrachtet man nun den Verlauf der relativen Entladekapazität der 3D-Probe in Bild 7.18, so wird ersichtlich, dass in dieser Arbeit das Verhalten der 3D-Probe eine deutliche Verschlechterung im Vergleich zur 2D-Probe aufweist. Bereits in den ersten fünf Entladezyklen mit 0,1 C verringert sich die Entladekapazität auf 78 % der Anfangskapazität. Bei einer Entladerate von 0,25 C werden nur noch ca. 50 % der Entladekapazität aus dem ersten Zyklus erreicht, bei 0,5 C sind es nur noch 30 %. Dies ist ein erheblicher Unterschied zur 2D-Probe. Wird anschließend die C-Rate wieder auf 0,1 C verringert, können nur noch ca. 53 % der Anfangskapazität entladen werden und die Kapazität fällt mit zunehmender Zyklenzahl weiter stark ab. Bei C-Raten größer als 1 C ist die relative Entladekapazität ≤ 2 %.

Aus Bild 7.19, in dem die relativen Entladekapazitäten der 2D- und 3D-Batterie für eine bessere Darstellung logarithmisch aufgetragen sind, wird ersichtlich, dass die Kapazität bei hohen C-Raten zwar sehr gering ist, es aber nicht zu einem Kurzschluss durch Dendritenbildung gekommen ist. Dennoch beträgt bei der 3D-Probe die erreichbare Entladekapazität bei 0,1 C nach Zyklieren mit 10 C nur noch 12 % der Kapazität im ersten Entladezyklus. Bei einer Entladung mit 20 C ist die aufgenommene Datenmenge für eine Kapazitätsberechnung zu gering, daher sind bei dieser C-Rate keine Entladekapazitäten für die 3D-Probe in Bild 7.18 und 7.19 aufgetragen. Aufgrund des erheblichen Kapazitätseinbruchs ist davon auszugehen, dass es im Gegensatz zur 2D-Zelle bei der 3D-Batterie zu einer Zerstörung der LiCoO₂-Schicht mit Kapazitätseinbußen durch elektrochemisch inaktive Teile kommt.

Die hier erzielten Ergebnisse für die 2D-Probe zeigen ein vergleichbares Verhalten wie bei Yazami *et al.*, die ebenfalls zweidimensionale LiCoO₂-Proben mit unterschiedlichen C-Raten (0,2 C, 0,5 C, 1 C und 2 C) zyklieren [191]. Bei 0,5 C erreichen sie noch 86 % der Kapazität, die sie bei 0,2 C erzielen konnten. Bei einer C-Rate von 1 C sind es noch 62 % und bei 2 C dagegen nur noch 25 %. Bezieht man die erzielten Kapazitäten der 2D-Probe aus dieser Arbeit zu Vergleichszwecken auf die Entladekapazität bei 0,25 C, so werden bei 0,5 C noch 87 % der Entladekapazität bei 0,25 C erreicht, bei 1 C noch 70 % und bei 2 C sogar noch 61 %. Bei höheren Entladeraten weisen die LiCoO₂-Schichten aus dieser Arbeit also eine bessere Stabilität auf als die Schichten

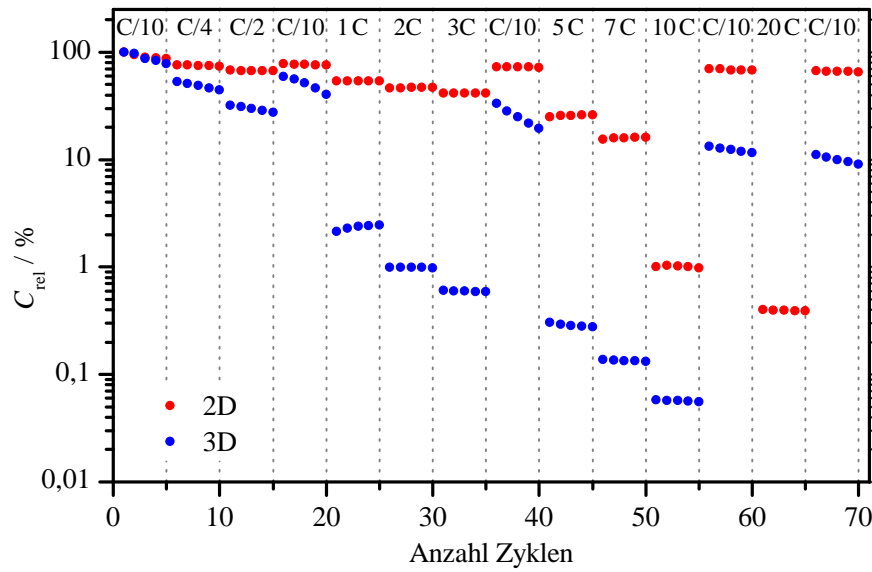


Bild 7.19: Logarithmische Auftragung der relativen Kapazität einer zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtbatterie in Abhängigkeit der Zyklenzahl und der C-Rate. Die Dicke der LiCoO_2 -schicht beträgt jeweils $0,8 \mu\text{m}$ bei einer projizierten Grundfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ (vgl. Bild 7.18).

von Yazami *et al.*. Andererseits erzielen Ruffo *et al.* sogar bei einer Entladerate von 20 C noch mehr als 67 % der Entladekapazität bei 0,2 C [185].

Der unerwartet starke Kapazitätseinbruch der 3D-Batterie im Vergleich zur 2D-Probe kann nicht abschließend geklärt werden. Es werden verschiedene Ursachen in Betracht gezogen:

1. Celgard-Separator ragt in die Gräben hinein
2. verringerte Haftung der Platin- und LiCoO_2 -Schicht in den Gräben
3. Abscheidung bzw. Bildung von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ in den Gräben
4. inhomogene Stromdichteverteilung aufgrund unterschiedlicher Schichtdicken

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist der Aufbau der LiCoO_2 -Probe in der Swagelok-Zelle. Durch das Celgard verringert sich die Leitfähigkeit des Elektrolyten um die MacMullin-Zahl $N_M = 15,7$ von $\sigma_{\text{LiPF}_6} = 10 \text{ mS/cm}$ auf $\sigma_{\text{Celgard}} = 0,6 \text{ mS/cm}$ [192–194], so dass der Widerstand der mit reinem Flüssigelektrolyt gefüllten Gräben vernachlässigbar ist im Vergleich zum Widerstand des mit Elektrolyt getränkten Celgards. Ragt aber das Celgard in die Gräben hinein (vgl. Bild 7.20), steigt der Widerstand für die Lithium-Ionen in den Gräben und die Schichten im Graben tragen nicht mehr zur Kapazität bei. Bei sehr niedrigen C-Raten hingegen, wie 0,1 C, kommt der erhöhte Widerstand durch das Celgard im Graben nicht zum Tragen.

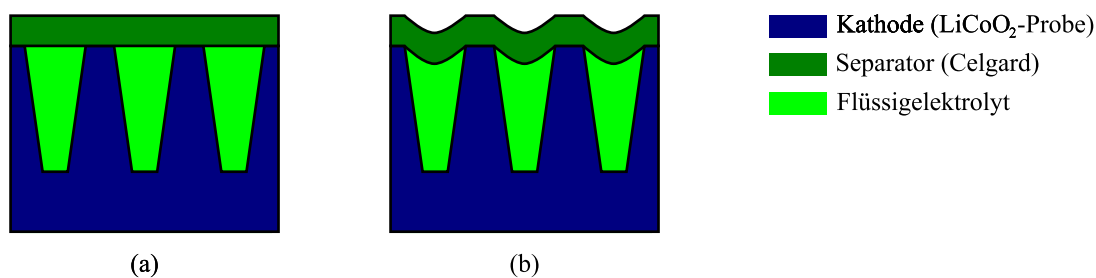


Bild 7.20: Schematische Darstellung der 3D-Probe in der Swagelok-Zelle, wenn (a) das Celgard planar auf der Probe liegt und (b) das Celgard in die Gräben hineinragt.

Eine weitere Ursache kann in einer schlechteren Haftung der LiCoO₂- und/oder Platin-schicht in den Gräben der 3D-Probe im Vergleich zur Oberfläche begründet sein. Durch die mechanische Beanspruchung der LiCoO₂-Schicht während der (De-)Interkalation der Lithium-Ionen löst sich die Schicht partiell vom Stromsammelner und ist somit elektrisch nicht mehr angebunden und kann nicht mehr zur Kapazität der Batterie beitragen.

Wahrscheinlicher erscheinen jedoch die dritte und vierte Annahme: Wie bereits in Abschnitt 7.2.3.1 dargelegt, kann die Existenz von Li_{1-x}CoO₂ zur Einlagerung einer größeren Menge Lithium-Ionen führen als zuvor ausgelagert wurde. Daraus resultieren elektrochemisch inaktive Bereiche, deren Anteil mit der Zyklenzahl zunimmt und damit den beobachteten starken Kapazitätseinbruch der 3D-Batterie erklären kann. Ebenso ist vorstellbar, dass sich aufgrund der ungleichen Schichtdicken im Graben und an der Oberfläche eine inhomogene Flächenstromdichte einstellt. Demnach ist die Stromstärke in dünneren Bereichen der LiCoO₂-Schicht (im Graben) höher als in den dicken Schichtbereichen im oberflächennahen Bereich der Gräben. Dies kann zwei denkbare Folgen haben:

1. Ablösen der LiCoO₂-Schicht im Grabenbereich wegen höherer mechanischer Beanspruchung
2. Potentialdifferenzen (Polarisation) zwischen Bereichen mit hoher und niedriger Schichtdicke, d. h. an der Oberfläche und am Grabenboden.

Wie bereits zuvor spekuliert, ist eine schlechtere Haftung der LiCoO₂-Schicht im Grabenbereich denkbar. Aufgrund der höheren Stromstärke im Graben im Vergleich zur Oberfläche werden dort die LiCoO₂-Schichten eher beschädigt bzw. lösen sich infolge von Volumenänderungen vom Stromsammelner, so dass diese Teile der LiCoO₂-Schicht nicht mehr zur Kapazität der Batterie beitragen. Die Fläche der Plateaus an der Oberfläche beträgt ca. 14 % der Gesamtoberfläche der 3D-Probe. Vergleicht man dies nun mit dem Abfall der relativen Entladekapazität in Bild 7.18 nach 70 Zyklen auf ca. 12 %, so lässt dies den Schluss zu, dass nach 70 Zyklen nur noch die LiCoO₂-Schichten an der

Oberfläche aktiv sind und zur ermittelten Kapazität beitragen. Da die Stromstärke der 0,1 C-Rate auf die theoretisch zu erwartende Kapazität ausgelegt wurde, entspricht diese Stromstärke nach dem Kapazitätseinbruch tatsächlich einer deutlich höheren C-Rate als 0,1 C. Das kann eine mögliche Erklärung für den sukzessiven Einbruch der Entladekapazität der 3D-Probe sein. Mit zunehmender Ablösung der Schichten in den Gräben sinkt die erreichbare Kapazität und gleichzeitig wird die effektive C-Rate erhöht, so dass von den noch intakten dicken LiCoO_2 -Schichten an der Oberfläche nur noch der oberflächennahe Bereich der Schicht selbst zur Kapazität beiträgt. Wie zuvor erwähnt, können aufgrund der langsamen Festkörperdiffusion bei hohen C-Raten nur noch aus dem oberflächennahen Bereich der LiCoO_2 -Schichten Lithium-Ionen heraus- bzw. hineindiffundieren und damit zur Kapazität beitragen.

Die zweite Folge, die aus der inhomogenen Flächenstromdichte resultieren kann, ist eine Polarisation der LiCoO_2 -Schicht. Die vom Potentiostaten gemessene Zellspannung stellt einen Mittelwert der Potentiale in den unterschiedlichen Bereichen der LiCoO_2 -Schicht dar. Es ist also denkbar, dass bei einer gemessenen Spannung von 4,2 V die tatsächliche Spannung an der Oberfläche der 3D-Probe – den Plateaus – bspw. nur 4,0 V beträgt, am Grabenboden, wo die Schichtdicke deutlich geringer ist, jedoch 4,4 V. Dies entspricht dann einer Tiefenentladung der dünnen Schichtbereiche im Graben, durch die das CoO_2 -Wirtsgitter dort irreversibel zerstört wird und diese Schichtbereiche damit nicht mehr zur Kapazität beitragen. Die Auswirkungen auf die effektive C-Rate sowie den weiteren Kapazitätseinbruch sind vergleichbar mit denen durch Ablösen der Schichten infolge mechanischer Beanspruchung während des Zyklierens.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Übergang von zwei- zu dreidimensionalen, integrierten Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien anhand der Abscheidung des Dünnschichtkathodenmaterials LiCoO_2 auf planaren sowie strukturierten Substraten. Sie ist in drei Schwerpunktthemen gegliedert: Die Definition eines Abscheidungsverfahrens für Dünnschichtkathoden, der Auswahl der Substratstrukturierung unter Berücksichtigung prozesstechnischer Randbedingungen sowie dem elektrochemischen Vergleich von 2D- und 3D-Dünnschichtbatterien. In diesem Kapitel werden abschließend die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst; anschließend wird ein Ausblick für mögliche weiterführende Arbeiten gegeben.

8.1 Zusammenfassung

Zu Beginn der Arbeit wurden die wichtigsten Grundlagen zu Lithium-Ionen-Interkalationsbatterien ausgearbeitet und das verwendete Kathodenmaterial LiCoO_2 vorgestellt. Anschließend wurde ein umfassender Überblick zum Stand der Technik von 2D- sowie 3D-Batterien gegeben. Im Wesentlichen lassen sich die bekannten Ansätze in poröse und strukturierte Elektroden sowie strukturierte, beschichtete Substrate unterteilen. Eine elektrochemische Charakterisierung von 3D-Batterien ist bislang nur für poröse und strukturierte Elektroden mit Flüssigelektrolyt und planarem Lithium-Metall als Anode erfolgt. Für Festkörperbatterien mit strukturierten Substraten existieren bisher nur theoretische Betrachtungen. Die unterschiedlichen Ansätze aus der Literatur werden hinsichtlich ihrer Eignung zur Integration auf der Rückseite eines MEMS- bzw. ASIC-Siliziumelements bewertet. Dabei erweist sich das Konzept mit strukturierten Substraten und einem Festkörperelektrolyten der Forschungsgruppe von Prof. Notten [2, 14, 90–93] im Hinblick auf die Integration als am geeignetsten, weshalb es auch für diese Arbeit gewählt wurde: Zur Herstellung der Batterie auf der Rückseite eines fertig prozessierten MEMS- oder ASIC-Wafers kann die Substratstrukturierung schon als Rückseitenprozess während der MEMS-Fertigung erfolgen, so dass abschließend nur noch die Batterieschichten abgeschieden werden müssen. Zudem handelt es sich bei der Strukturierung um ein Standardverfahren in der Halbleiterindustrie. Die Abscheidung lithiumhaltiger Materialien stellt derzeit noch keinen Standardprozess dar, so dass hierfür entsprechende Verfahren für die Serienfertigung noch zu entwickeln sind.

Für die Herstellung der Dünnschichtbatterien wurde vor dem Hintergrund der Integration zunächst ein geeigneter Schichtaufbau ausgewählt: Ausgehend von einem Siliziumwafer wurde durch thermische Oxidation eine SiO_2 -Barrierschicht aufgebracht, die zum einen bei zukünftigen Festkörperbatterien eine Charakterisierung einzelner Batterien im Waferverbund ermöglicht und zum anderen die Bildung von Platinsilizid mit dem durch DC-Sputtern abgeschiedenen Platin-Stromsammler unterbindet. Anschließend wurde die LiCoO_2 -Kathode abgeschieden, wozu im Rahmen dieser Arbeit ein RF-Magnetron-Sputterprozess im Zentralbereich Forschung und Vorausentwicklung der Robert Bosch GmbH etabliert wurde. Dazu wurde anhand von 2D-Batterien der Einfluss unterschiedlicher Sputterparameter auf die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Dünnschichten untersucht. Als wesentliche Einflussgrößen auf die strukturelle Beschaffenheit der LiCoO_2 -Schichten stellten sich der Arbeitsdruck, die Temperatur und die Wahl des Substrats bzw. Stromsammlers heraus. In dieser Arbeit zeigte sich entgegen der zum Teil publizierten Schichtdickenabhängigkeit der Kristallorientierung von LiCoO_2 , dass nur die Wahl des Substrats die sich ausbildende Kristallorientierung beeinflusst. Unabhängig von ihrer jeweiligen Dicke und den gewählten Präparationsbedingungen wiesen mit dem ausgewählten Schichtaufbau die hergestellten LiCoO_2 -Schichten stets eine (003)-Vorzugsorientierung auf. Da im Rahmen dieser Arbeit keine *in situ*-Analysen möglich waren, konnte bei der chemischen Analyse der LiCoO_2 -Schichten keine Abhängigkeit von den gewählten Präparationsbedingungen nachgewiesen werden.

Die elektrochemische Aktivität von zweidimensionalen LiCoO_2 -Schichten, d.h. die Oxidation und Reduktion des Cobalts mit einhergehender Aus- und Wiedereinlagerung von Lithium-Ionen während des Ladens und Entladens der Batterien, wurde nachgewiesen. Aus den Ergebnissen der strukturellen sowie chemischen Analytik wurden Sputterparameter und Temperbedingen definiert, mit denen reproduzierbar stöchiometrische LiCoO_2 -Schichten, die eine hexagonale Schichtstruktur und damit die HT-Phase aufweisen, hergestellt werden können.

Neben einem Abscheideprozess wird für die Herstellung von 3D-Dünnschichtbatterien ein geeignetes Strukturierungsverfahren für die Siliziumsubstrate benötigt. Dazu wurden zunächst theoretische Betrachtungen zur Auslegung einer optimalen Substratstruktur durchgeführt, die bei gegebener projizierter Grundfläche zu einer Maximierung der Leistungs- und Energiedichte, und damit auch zu einer Kapazitätserhöhung führen. Es wurden verschiedene planare Muster und deren Übertragung ins Volumen vorgestellt sowie hinsichtlich der erreichbaren Oberflächenvergrößerung und Formstabilität diskutiert. Aufgrund der höchsten Packungsdichte und dem Beispiel der stabilen Bienenwaben aus der Natur folgend erweist sich für 3D-Batterien das hexagonale Lochmuster als Favorit. Die durchgeführten theoretischen Betrachtungen zeigen zudem, dass mit der abgeschiedenen Schichtdicke auch das Aspektverhältnis der Löcher bzw. Gräben steigt, so dass bei der Auslegung von Substratstrukturen für 3D-Batterien das Aspektverhältnis durch eine Rückrechnung von der letzten noch konform abzu-

scheidenden Schicht definiert werden muss. Die Ergebnisse dieser theoretischen Betrachtungen liefern einen Ansatz zur optimalen Auslegung einer Substratstruktur für dreidimensionale Dünnschichtbatterien.

Da zum Zeitpunkt der Durchführung dieser Arbeit kein CVD-Verfahren zur Abscheidung lithiumhaltiger Materialien zur Verfügung steht, wurden verschiedene Strukturierungsverfahren und Strukturformen evaluiert, die eine ausreichende Kantenbedeckung durch gesputterte Schichten ermöglichen. Untersucht wurden der DRIE-Prozess, der makroskopisch betrachtet zu Löchern/Gräben mit senkrechten Seitenwänden führt, das nasschemische KOH-Ätzen, das ein pyramidenförmiges Ätzprofil aufweist, sowie ein zweistufiger Trockenätzprozess, aus dem ein trichterförmiges Ätzprofil resultiert. Zusätzlich wurde ein Temperprozess etabliert, mit dem sich bei $T > 1000\text{ °C}$ in Wasserstoff-Atmosphäre die charakteristischen Wandwelligkeiten aus dem DRIE-Prozess glätten lassen, die sonst zu einer Anlagerung von LiCoO_2 an den Spitzen und damit zu einer inhomogenen Schichtdicke führen. In Kombination mit dem DRIE-Prozess sind somit Löcher bzw. Gräben mit senkrechten, glatten Seitenwänden herstellbar. Mit den genannten Verfahren wurden in dieser Arbeit Gräben hergestellt und hinsichtlich der erzielbaren Oberflächenvergrößerung und der erreichten Konformität der Schichtabscheidung durch Sputtern miteinander verglichen. Es wurde der zweistufige Trockenätzprozess ausgewählt, da der resultierende trichterförmige Grabenquerschnitt einen guten Kompromiss hinsichtlich Oberflächenvergrößerung und Kantenbedeckung zwischen DRIE und KOH-Ätzen darstellt. In dieser Arbeit wurde mit einer Maskenöffnung von $20 \times 80\text{ }\mu\text{m}^2$ und einer Zieltiefe von ca. $60\text{ }\mu\text{m}$ mit dem zweistufigen Trockenätzprozess eine Oberflächenvergrößerung um den Faktor 2,45 erreicht.

Mit dem ausgewählten Schichtstapel, dem definierten Sputterprozess und den gewählten Substratstrukturen wurden anschließend zwei- und dreidimensionale Batterien hergestellt. Dazu wurde in dieser Arbeit eine geeignete Aufbau- und Verbindungstechnik ausgearbeitet, die für den verwendeten Schichtaufbau einen zuverlässigen Rückseitenkontakt für Messungen in Swagelok-Zellen ermöglicht. Des Weiteren wurde das Besputtern einzelner Batteriezellen durch eine Schattenmaske als notwendige Maßnahme definiert. Ohne die Abschattung der seitlichen Bruchkanten des Substratstücks während des LiCoO_2 -Sputterns kommt es zu einem Kontakt zwischen Silizium und LiCoO_2 , was zu einer Verfälschung der elektrochemischen Charakteristik führt.

Die in Swagelok-Zellen aufgebauten zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtkathoden wurden elektrochemisch charakterisiert und miteinander verglichen. Aus den Ergebnissen der zyklischen Voltammetrie geht hervor, dass bei sehr geringen Vorschubgeschwindigkeiten das elektrochemische Verhalten erwartungsgemäß für 2D- und 3D-Batterien gleich ist. Eine sukzessive Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit zeigt dann bei der zweidimensionalen Batterie eine stärkere Zunahme der Ladungsdurchtrittshemmung an der LiCoO_2 -Oberfläche als bei der 3D-Batterie. Dies wird auf die geringere Flächenstromdichte der 3D-Batterie zurückgeführt, wodurch bei schnelleren Potentialän-

derungen die Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen weniger stark gehemmt wird. Daraus lässt sich eine Steigerung der Leistungsdichte ableiten.

Da in dieser Arbeit die 3D-Batterien durch Sputtern hergestellt wurden, war eine Erhöhung von Kapazität und Energiedichte nicht möglich. Die Zyklierung der zwei- und dreidimensionalen Dünnschichtbatterien mit konstantem Strom zeigt bereits für sehr geringe Ströme einen unerwarteten Unterschied: Die Entladekapazität der 3D-Batterie ist größer als ihre Ladekapazität. Zu erwarten ist allerdings eine größere Lade- im Vergleich zur Entladekapazität, was auch die charakterisierten 2D-Batterien zeigen. Eine Erhöhung der Stromstärke führt sowohl bei der 2D- wie auch 3D-Batterie zu stromstärkeabhängigen Kapazitätseinbrüchen, die bei der 2D-Batterie nahezu reversibel sind. Zusätzlich treten Degradationserscheinungen in Form von Kapazitätsverlusten über die Lebensdauer der 2D-Batterie auf. Bei der 3D-Batterie hingegen bricht die Kapazität wider Erwarten deutlich stärker als bei der 2D-Batterie und zudem irreversibel ein. Für dieses unerwartete Verhalten der dreidimensionalen Batterie bei zyklischem Laden und Entladen mit steigender Stromstärke wurden unterschiedliche Ursachen in Betracht gezogen und diskutiert:

- Degradation der LiCoO_2 -Schicht
- Delamination der Platin- und/oder LiCoO_2 -Schicht
- Ausbildung elektrochemisch inaktiver Bereiche durch die Existenz von $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$
- Polarisierung aufgrund inhomogener Schichtdicken

Eine einzelne Ursache konnte in dieser Arbeit jedoch nicht identifiziert werden.

Zusammenfassend wurde mit den Ergebnissen dieser Arbeit ein Schritt auf dem Weg zu integrierten 3D-Dünnschichtbatterien aufgezeigt. Es konnte die erwartete Tendenz, durch strukturierte Substrate eine höhere Leistungsdichte zu erzielen, in der elektrochemischen Charakterisierung nachgewiesen werden. Die Erkenntnisse dieser Arbeit liefern damit eine gute Basis für die Weiterarbeit an 3D-Festkörperdünnschichtbatterien, die später allerdings in einem konform abscheidenden Verfahren, wie z. B. CVD, herzustellen sind.

8.2 Ausblick

Ausgehend von den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen lässt sich eine Reihe von weiterführenden Ansätzen ableiten, die im Folgenden dargelegt werden. Dazu zählen insbesondere die Weiterarbeit an 3D-Dünnschichtbatterien, bei denen die aktiven Batterieschichten durch Sputtern hergestellt werden, sowie als zweiten und zukünftig umzusetzenden Ansatz die Herstellung von 3D-Batterien mit Aspektverhältnissen

$AR > 10 : 1$, bei denen die aktiven Materialien im CVD-Verfahren abgeschieden werden sollen.

Bei der Weiterarbeit an gesputterten 3D-Dünnschichtbatterien sind zunächst weitere Untersuchungen anzustellen, um den Grund für das deutlich schlechtere Verhalten von 3D-Batterien beim zyklischen Laden und Entladen mit steigenden C-Raten zu identifizieren. Dazu ist es denkbar, einen Sputterprozess für den Festkörperelektrolyten LiPON zu etablieren, der in seinen Kantenbedeckungseigenschaften auf den für diese Arbeit ausgewählten Substratstrukturen mit trichterförmigem Querschnitt dem LiCoO₂-Sputterprozess gleicht. Mit einer geeigneten Anode, wie bspw. durch Siebdruck aufgebrachtes Graphit, mit dem die Gräben der 3D-Batterie aufgefüllt werden, und einem gesputterten, metallischen Stromsammler lassen sich dann Lithium-Ionen-Festkörperbatterien herstellen. Da bei solchen 3D-Festkörperbatterien die Diffusionswege für die Lithium-Ionen durch den Elektrolyten die gleiche Größenordnung aufweisen, kann dies als Einflussgröße auf das elektrochemische Verhalten der 3D-Batterie bewertet und diskutiert werden.

Eine weitere Verbesserung der 2D- sowie 3D-Batterien ist durch LiCoO₂-Schichten mit (101)- oder (104)-Vorzugsorientierung zu erwarten. Da bei dem etablierten Sputterprozess für LiCoO₂ die Kristallorientierung vom darunterliegenden Stromsammler beeinflusst wird, ist hierfür ein alternatives Material zu finden. Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Kristallorientierung sind dünne Zwischenschichten von wenigen Nanometern Dicke (*seed layer*) zwischen Stromsammler und LiCoO₂-Schicht. Mit dem Herstellungsprozess für LiCoO₂-Dünnschichten ist bei der Auswahl der Materialien die Temperaturbeständigkeit zu beachten bzw. eine Sputteranlage zu wählen, in der bei Temperaturen $T > 400^\circ\text{C}$ eine Abscheidung möglich ist. Bei Präparationstemperaturen $T < 700^\circ\text{C}$ kann dann bspw. Aluminium, dessen Schmelztemperatur bei 660°C liegt und das ein gängiges Stromsammelmaterial auf Kathodenseite darstellt, auf seine Eignung in Dünnschichtbatterien untersucht werden. Bei dem vorhandenen LiCoO₂-Präparationsprozess ist dies nicht möglich, da die Temperatur bei 700°C die Schmelztemperatur von Aluminium übersteigt.

Neben dem Einsatz alternativer Stromsammelmaterialien oder Zwischenschichten ist auch bei der Verwendung eines anderen Abscheideverfahrens davon auszugehen, dass dadurch die Kristallorientierung bei gleichbleibendem Substrataufbau (Platin als Kathoden-Stromsammler) beeinflusst wird. Insbesondere im Hinblick auf die Verwendung von strukturierten Substraten, bei denen die Löcher oder Gräben Aspektverhältnisse von $AR > 10 : 1$ aufweisen, ist die Abscheidung der lithiumhaltigen Materialien im CVD-Prozess anzustreben. Erste Ergebnisse zu einem LPCVD-Prozess zur Abscheidung von LiCoO₂ wurden bereits von Oudenhoven *et al.* publiziert [94]. Die Abscheidung von LiCoO₂-Schichten mittels metallorganischer chemischer Gasphasenabscheidung mit flüssigen Ausgangsmaterialien (*Liquid-Delivery Metal Organic*

Chemical Vapor Deposition, MOCVD) wird von der Forschungsgruppe von Yoon vorgestellt [187, 195–197]. Jedoch beschichten sie nur Aspektverhältnisse von $AR = 1$ und erreichen dabei eine Konformität von ca. $K = 0,5$. Für 3D-Batterien mit $AR > 10 : 1$ ist dies allerdings nicht ausreichend. Derzeit wird am Fachgebiet Oberflächenforschung der Technischen Universität Darmstadt die Abscheidung von LiCoO_2 mit einem modifizierten CVD-Prozess untersucht, mit dem Nanopartikel abgeschieden werden können (*Chemical Vapor Synthesis, CVS*) [152]. Abhängig von den erzielten Ergebnissen kann es erstrebenswert sein, basierend auf diesen einen LPCVD-Prozess für lithiumhaltige Materialien genauer zu untersuchen. Dabei ist es von besonderem Interesse, die strukturierten Substrate mit trichterförmigem Querschnitt bei gleichem Materialaufbau zu verwenden und die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung mit den vorliegenden aus Kapitel 7 dieser Arbeit zu vergleichen.

Ferner sind neben einem CVD-Prozess für das Kathodenmaterial auch Prozesse für die Abscheidung eines geeigneten Festkörperelektrolyten sowie einer Anode einzuführen. Dann können anhand der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Ergebnisse aus den theoretischen Betrachtungen die geometrischen Parameter wie Aspektverhältnis und Wandstärke der Wabenstrukturen für eine optimale Substratstruktur ausgelegt und 3D-Festkörperdünnschichtbatterien hergestellt werden.

Nach der Herstellung dreidimensionaler Festkörperbatterien ist es zudem erstrebenswert, Inhomogenitäten in der Stromdichteverteilung zu untersuchen. Simulationen zeigen, dass insbesondere an den Kanten der Gräben die Stromdichte erhöht ist [7, 70, 156, 198]. Dazu bieten sich Zyklierungen von 2D- sowie 3D-Batterien mit konstantem Strom über mehrere 1000 Zyklen an, aus denen dann der prozentuale Kapazitätsabfall bestimmt werden kann. Treten bei der 3D-Batterie Risse in den Schichten aufgrund stärkerer mechanischer Beanspruchung auf, so ist ein größerer Kapazitätsverlust bezogen auf die Initialkapazität im Vergleich zur 2D-Batterie zu erwarten.

Zudem sind Untersuchungen bzgl. geeigneter Passivierungsschichten durchzuführen, um eine vorzeitige Degradation der Batterie durch Kontakt mit der Umgebungsluft zu vermeiden. Vielversprechend erscheint der bereits publizierte Multischichtaufbau aus Parylene und Titan (vgl. Abschnitt 2.3). Das Titan dient dabei als *Getter*-Material, das Gasmoleküle, die durch das Parylene diffundieren, durch chemische Reaktion oder Sorption bindet.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Forschung an dreidimensionalen Dünnschichtfestkörperbatterien nach wie vor ein weites Feld ist, das noch viele zu bearbeitende Themen aufweist. Die Bearbeitung der in diesem Abschnitt aufgeführten Ansätze, insbesondere die Weiterarbeit an durch CVD-Beschichtung hergestellten 3D-Dünnschichtbatterien mit hohen Aspektverhältnissen, verspricht die Realisierung unterschiedlichster, autonomer Mikrosysteme, wie bspw. für die Medizintechnik oder zur Überwachung bzw. Kommunikation, welche der Unterstützung des Menschen in seinem Alltag in verschiedensten Anwendungsbereichen dienen.

Anhangsverzeichnis

A Herleitung der spezifischen Kapazität von LiCoO_2	147
B Schichtstressberechnung	149
C Berechnung des Oberflächengewinns	151
C.1 Relativer Oberflächengewinn	151
C.2 Formfaktoren der Strukturen	152
Literaturverzeichnis	153
Eigene Veröffentlichungen und betreute Arbeiten	171
Lebenslauf	173

A Herleitung der spezifischen Kapazität von LiCoO_2

Für die spezifische Kapazität gilt mit der FARADAY-Konstanten F , der Elektrodenreaktionswertigkeit z der aktiven Spezies und der molaren Masse M [31]:

$$C_{\text{spez}} = \frac{zF}{M} \quad (\text{A.1})$$

Es gilt $z_{\text{Li}} = 1$ und $F = 96485 \text{ As/mol}$. Die molare Masse von LiCoO_2 berechnet sich aus den jeweiligen molaren Massen von Lithium, Cobalt und Sauerstoff [31, 199]:

$$M_{\text{LiCoO}_2} = M_{\text{Li}} + M_{\text{Co}} + 2M_{\text{O}} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} &= 6,941 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 58,933 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 2 \cdot 15,999 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ &= 97,872 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Daraus ergibt sich mit Gleichung A.1 die spezifische Kapazität von LiCoO_2 :

$$C_{\text{spez,LiCoO}_2} = 273,84 \frac{\text{Ah}}{\text{kg}} \quad (\text{A.4})$$

Da nur 50 % der Lithium-Ionen beim Laden aus der LiCoO_2 -Schicht ausgelagert werden dürfen, um noch die Stabilität des Cobaltoxid-Wirtsgitters zu gewährleisten, gilt stattdessen [30, 61, 200]:

$$\begin{aligned} C_{\text{spez,LiCoO}_2} &= 0,5 \cdot 273,84 \frac{\text{Ah}}{\text{kg}} \\ &= 136,92 \frac{\text{Ah}}{\text{kg}} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Durch Multiplikation der spezifischen Kapazität von LiCoO_2 $C_{\text{spez,LiCoO}_2}$ mit der Dichte ρ_{LiCoO_2} ergibt sich die volumetrische Kapazität:

$$C_{\text{vol,LiCoO}_2} = C_{\text{spez,LiCoO}_2} \cdot \rho_{\text{LiCoO}_2} \quad (\text{A.6})$$

Aus der Literatur gehen unterschiedliche Werte für die Dichte von LiCoO₂ hervor: $\rho_{\text{LiCoO}_2} = 3,7\text{--}5,06 \text{ g/cm}^3$ [14, 18]. Damit ergibt sich für die volumetrische Kapazität von LiCoO₂:

$$C_{\text{vol,LiCoO}_2} = 0,51 \dots 0,69 \text{ Ah/cm}^3 \quad (\text{A.7})$$

Daraus lässt sich dann durch Multiplikation mit dem Volumen V_{LiCoO_2} der hergestellten LiCoO₂-Schicht die absolute, theoretische Kapazität berechnen:

$$C_{\text{LiCoO}_2} = C_{\text{vol,LiCoO}_2} \cdot V_{\text{LiCoO}_2} \quad (\text{A.8})$$

B Schichtstressberechnung

In dieser Arbeit wird zur Bestimmung der Schichtspannungen bzw. des Schichtstresses einer auf einem Siliziumwafer abgeschiedenen Schicht die Durchbiegung (*Bow*) B des Siliziumwafers vor und nach der Schichtaufbringung optisch bestimmt und daraus der Stress berechnet.

Mit einem Laser wird eine Strecke der Länge s auf dem Wafer abgescannt und Unterschiede in der Höhe der Waferoberfläche werden erfasst. Aus der Geometrie der Messanordnung (Bild B.1) ergibt sich dann mit dem Satz des Pythagoras der Krümmungsradius r :

$$r = \frac{1}{2B} \left(B^2 + \frac{s^2}{4} \right) \quad (\text{B.1})$$

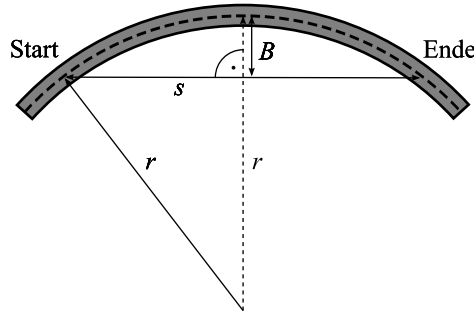


Bild B.1: Bestimmung der Waferdurchbiegung B aus dem Biegeradius r . Start und Ende kennzeichnen den Start bzw. das Ende der mittels Laser gescannten Strecke s .

Der Zusammenhang zwischen Krümmungsradius und Schichtstress σ der abgeschiedenen Schicht ist durch die Formel von STONEY gegeben [100, 201]:

$$\sigma = \frac{E_S h_S^2}{6h(1 - \nu_S)} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (\text{B.2})$$

mit der Dicke h der aufgetragenen Schicht sowie dem Elastizitätsmodul E_S , der Querkontraktionszahl ν_S und der Dicke h_S des Substrats. Des Weiteren sind r_0 und r die Krümmungsradien vor und nach der Schichtaufbringung. Für Siliziumwafer mit (100)-Orientierung beträgt der biaxiale Elastizitätsmodul $E_S/(1 - \nu_S) = 180$ GPa.

Durch Einsetzen von Gleichung B.1 in Gleichung B.2 und mit $s \approx d_S$ (Waferdurchmesser) ergibt sich

$$\sigma = \frac{E_S h_S^2}{6h(1-\nu_S)} \left(\frac{8B}{4B^2 + d_S^2} - \frac{8B_0}{4B_0^2 + d_S^2} \right) \quad (\text{B.3})$$

mit den Waferdurchbiegungen B_0 und B vor bzw. nach der Schichtabscheidung. Mit der Annahme, dass $d_S \gg B$ und mit $\Delta B = B - B_0$ ergibt sich

$$\sigma = -\frac{4}{3} \frac{E_S h_S^2 \Delta B}{(1-\nu_S) h d_S^2} \quad (\text{B.4})$$

Zur Anpassung der Formel an die Vorzeichenkonvention von Zug- und Druckspannung wird eine entsprechende Vorzeichenkorrektur vorgenommen.

Die Verbiegung eines beschichteten Siliziumwafers, der vor der Abscheidung plan war ($B_0 = 0$), ist in Bild B.2 schematisch dargestellt. Ist der Wafer nach der Schichtabscheidung konkav gekrümmt, so ist die ermittelte Verbiegung positiv und die abgeschiedene Schicht weist Druckstress auf (Bild B.2 a), bei einer konvexen Krümmung ist die Verbiegung negativ und die Schicht weist entsprechend Zugstress auf (Bild B.2 b).

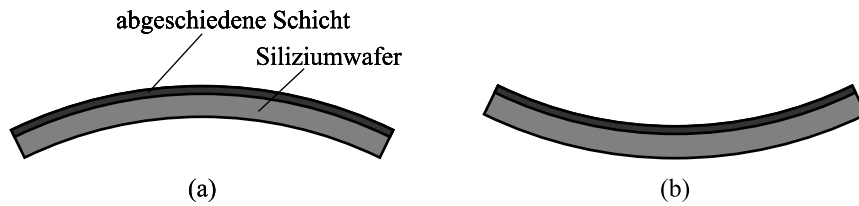


Bild B.2: Beschichteter Siliziumwafer, bei dem die abgeschiedene Schicht (a) Druckstress und (b) Zugstress aufweist.

Tatsächlich sind Siliziumwafer aber nicht eben. Ist also die Differenz zwischen der Durchbiegung des Wafers vor und nach der Abscheidung positiv, so steht die abgeschiedene Schicht unter Druckstress, bei einer negativen Differenz steht sie unter Zugstress.

Ferner ist bei der Messung der Waferdurchbiegung zu beachten, dass dabei der mittlere Stress über den gesamten Wafer bestimmt wird und nicht die jeweilige Stressverteilung [202].

C Berechnung des Oberflächengewinns

C.1 Relativer Oberflächengewinn

In diesem Abschnitt werden die Herleitungen für den relativen Oberflächengewinn $G_{A,\text{rel}}$ bezogen auf die projizierte Grundfläche A_{2D} für eine hexagonale, quadratische, rechteckige sowie kreisförmige Strukturform in der Ebene aufgeführt. Gemäß Abschnitt 5.1 wird jeweils eine Teilfläche A_{2D} des Musters betrachtet (vgl. Bild 5.3).

Es ist n_S die Anzahl der Strukturen sowie U_S und h_S ihr Umfang und ihre Höhe bzw. Tiefe. Tabelle C.1 fasst die zur Berechnung des relativen Oberflächengewinns relevanten Parameter zusammen.

Tabelle C.1: Auflistung der zur Berechnung des relativen Oberflächengewinns benötigten Parameter.

	Hexagon	Quadrat	Rechteck	Kreis
n_S	1	1	1	1
U_S	$2\sqrt{3} b_G$	$4b_G$	–	πb_G
A_{2D}	$\frac{\sqrt{3}}{2} (b_G + b_S)^2$	$(b_G + b_S)^2$	$a_{2D} (b_G + b_S)$	$\frac{\sqrt{3}}{2} (b_G + b_S)^2$

Für den relativen Oberflächengewinn gilt allgemein:

$$G_{A,\text{rel}} = \frac{n_S \cdot U_S \cdot h_S}{A_{2D}} \quad (\text{C.1})$$

Durch Einsetzen der Zusammenhänge aus Tabelle C.1 in Gleichung C.1 ergeben sich die nachfolgend aufgeführten Gleichungen für den jeweiligen relativen Oberflächengewinn der betrachteten Substratformen in der Ebene.

Hexagonale Strukturform:

$$G_{A,\text{rel,hex}} = \frac{1 \cdot 2\sqrt{3} b_G \cdot h_S}{\frac{\sqrt{3}}{2} (b_G + b_S)^2} = 4 \cdot \frac{b_G \cdot h_S}{(b_G + b_S)^2} \quad (\text{C.2})$$

Quadratische Strukturform:

$$G_{A,rel,quad} = \frac{1 \cdot 4b_G \cdot h_S}{(b_G + b_S)^2} = 4 \cdot \frac{b_G \cdot h_S}{(b_G + b_S)^2} \quad (C.3)$$

Rechteckige Strukturform:

$$G_{A,rel,recht} = \frac{1 \cdot 2 \cdot a_{2D} \cdot h_S}{a_{2D} (b_G + b_S)} = \frac{2 \cdot h_S}{(b_G + b_S)} \quad (C.4)$$

Kreisförmige Strukturform:

$$G_{A,rel,kreis} = \frac{1 \cdot \pi b_G \cdot h_S}{\frac{\sqrt{3}}{2} (b_G + b_S)^2} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{b_G \cdot h_S}{(b_G + b_S)^2} \quad (C.5)$$

C.2 Formfaktoren der Strukturen

Formfaktor für Strukturierung in der Ebene durch rechteckige Gräben:

$$G_{A,rel,recht} = \frac{2 \cdot h_S}{(b_G + b_S)} \cdot \frac{\frac{1}{b_G}}{\frac{1}{b_G}} = AR \cdot \underbrace{\frac{2}{(1+S)}}_F \quad (C.6)$$

Formfaktor für kreisförmige Strukturierung in der Ebene:

$$G_{A,rel,kreis} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \cdot \frac{b_G \cdot h_S}{(b_G + b_S)^2} \cdot \frac{\frac{1}{b_G^2}}{\frac{1}{b_G^2}} = AR \cdot \underbrace{\frac{\frac{2\pi}{\sqrt{3}}}{(1+S)^2}}_F \quad (C.7)$$

Für Gleichung C.6 und C.7 gilt außerdem:

$$AR = \frac{h_S}{b_G} \quad \text{und} \quad S = \frac{b_S}{b_G} \quad (C.8)$$

Literaturverzeichnis

- [1] OSAKA, T. (Hrsg.) ; DATTA, M. (Hrsg.): *New Trends in Electrochemical Technology: Energy Storage Systems for Electronics*. Bd. 1. Amsterdam : Gordon and Breach Science Publishers, 2000
- [2] NOTTEN, P. H. L.: 3D-integrated all-solid-state batteries. In: *Europhysics News* 42 (2011), Nr. 3, S. 24–29
- [3] WIKIPEDIA – DIE FREIE ENZYKLOPÄDIE: *Elektroauto*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Elektroauto>. Version: August 2011. – letzter Zugriff: August 2011
- [4] PHILIPS: *Elektrorasierer HQ6990*. <http://www.philips.de>. – letzter Zugriff: August 2011
- [5] BOSCH-DO-IT – DIE HEIMWERKER-WEBSEITE VON BOSCH ELEKTROWERKZEUGE: *IXO*. <http://www.bosch-do-it.de/heimwerker/index.shtml>. – letzter Zugriff: August 2011
- [6] SAMSUNG: *Samsung Wave II*. <http://www.samsung.de/de/default.aspx>. – letzter Zugriff: August 2011
- [7] LONG, J. W. ; DUNN, B. ; ROLISON, D. R. ; WHITE, H. S.: Three-Dimensional Battery Architectures. In: *Chemical Reviews* 104 (2004), S. 4463–4492
- [8] BARBEHENN, G. H.: Völlig unabhängig vom Stromnetz. In: *Mechatronik* 119 (2011), Nr. 3–4, S. 21–23
- [9] KONETSCHNY, C.: *Vision: Batterien im Staubkorn*. <http://www.materialsgate.de/de/mnews/17952/Vision+Batterien+im+Staubkorn.htm>. Version: August 2010. – letzter Zugriff: August 2011
- [10] WOLF, M. J.: *The e-Grain Concept – Microsystem Technologies for Wireless Sensor Networks*. http://www.e-grain.org/publications/egrain_concept.pdf. Version: März 2005. – letzter Zugriff: August 2011
- [11] WIKIPEDIA – DIE FREIE ENZYKLOPÄDIE: *Internet der Dinge*. http://de.wikipedia.org/wiki/Internet_der_Dinge. Version: Juli 2011. – letzter Zugriff: August 2011

- [12] BYRNE, N. ; HOWLETT, P. C. ; MACFARLANE, D.R. ; SMITH, M.E. ; HOWES, A. ; HOLLENKAMP, A.F. ; BASTOW, T. ; HALE, P. ; FORSYTH, M.: Effect of zwitterion on the lithium solid electrolyte interphase in ionic liquid electrolytes. In: *Journal of Power Sources* 184 (2008), S. 288–296
- [13] HUGGINS, R. A.: *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*. New York : Springer Science+Business Media, 2009
- [14] BAGGETTO, L. ; NIESSEN, R. A. H. ; ROOZEBOOM, F. ; NOTTEN, P. H. L.: High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration. In: *Advanced Functional Materials* 18 (2008), Nr. 7, S. 1057–1066
- [15] BRUCE, P. G. ; SCROSATI, B. ; TARASCON, J.-M.: Nanomaterialien für wiederaufladbare Lithiumbatterien. In: *Angewandte Chemie* 120 (2008), Nr. 16, S. 2972–2989
- [16] KOENEMAN, P. B. ; BUSCH-VISHNIAC, I. J. ; WOOD, K. L.: Feasibility of micro power supplies for MEMS. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 6 (1997), Nr. 4, S. 355–362
- [17] HARB, J. N. ; LAFOLLETTE, R. M. ; SELFRIDGE, R. H. ; HOWELL, L. L.: Microbatteries for self-sustained hybrid micropower supplies. In: *Journal of Power Sources* 104 (2002), Nr. 1, S. 46–51
- [18] BATES, J. B. ; DUDNEY, N. J. ; NEUDECKER, B. J. ; HART, F. X. ; JUN, H. P. ; HACKNEY, S. A.: Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO₂ Films. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 1, S. 59–70
- [19] WHITACRE, J.F. ; WEST, W.C. ; BRANDON, E. ; RATNAKUMAR, B.V.: Crystallographically Oriented Thin-Film Nanocrystalline Cathode Layers Prepared Without Exceeding 300 °C. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), S. A1078–A1084
- [20] LANDI, B. J. ; GANTER, M. J. ; CRESS, C. D. ; DiLEO, R. A. ; RAFFAELLE, R. P.: Carbon nanotubes for lithium ion batteries. In: *Energy & Environmental Science* 2 (2009), Nr. 6, S. 638–654
- [21] COXWORTH, B.: *New battery technology may allow for complete recharging within minutes.* <http://www.gizmag.com/3d-thin-film-batteries-recharge-in-minutes/18187/>. Version: März 2011. – letzter Zugriff: Juli 2011
- [22] MAHONY, M.: *3D nano-structure gives batteries a quicker charge.* <http://www.smartplanet.com/blog/intelligent-energy/3d-nano-structure-gives-batteries-a-quicker-charge/5301>. Version: März 2011. – letzter Zugriff: Juli 2011

- [23] IMEC: *3D thin-film storage devices*. <http://www.imec.be/ScientificReport/SR2010/2010/1159137.html>. Version: 2010. – letzter Zugriff: August 2011
- [24] BABIEL, G.: *Elektrische Antriebe in der Fahrzeugtechnik*. Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2007
- [25] BRUCE, P. G.: Solid-State chemistry of lithium power sources. In: *Chemical Communications* (1997), Nr. 19, S. 1817–1824
- [26] NAGAWA, T. ; TOZAWA, K.: Lithium ion rechargeable battery. In: *Progress in Batteries & Solar Cells* 9 (1990), S. 209–217
- [27] MINAMI, T. (Hrsg.) ; TATSUMISAGO, M. (Hrsg.) ; WAKIHARA, M. (Hrsg.) ; IWAKURA, C. (Hrsg.) ; KOHJIYA, S. (Hrsg.) ; TANAKA, I. (Hrsg.): *Solid State Ionics for Batteries*. Berlin : Springer-Verlag, 2005
- [28] NAZRI, G.-A. (Hrsg.) ; PISTOIA, G. (Hrsg.): *Lithium Batteries: Science and Technology*. New York : Springer Science+Business Media, B.V., 2009
- [29] KASAVAJJULA, Uday ; WANG, Chunsheng ; APPLEBY, A. J.: Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. In: *Journal of Power Sources* 163 (2007), S. 1003–1039
- [30] BESENHARD, J. O. (Hrsg.): *Handbook of Battery Materials*. Weinheim : Wiley-VCH, 1999
- [31] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 4. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005
- [32] BAZITO, F. F. C. ; TORRESI, R. M.: Cathodes for lithium ion batteries: the benefits of using nanostructured materials. In: *Journal of the Brazilian Chemical Society* 17 (2006), Nr. 4, S. 627–642
- [33] RAO, M. M. ; LIEBENOW, C. ; JAYALAKSHMI, M. ; WULFF, H. ; GUTH, U. ; SCHOLZ, F.: High-temperature combustion synthesis and electrochemical characterization of LiNiO_2 , LiCoO_2 and LiMn_2O_4 for lithium-ion secondary batteries. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 5 (2001), Nr. 5, S. 348–354
- [34] JULIEN, C. M. ; MASSOT, M.: Vibrational Spectroscopy of Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries III. Oxide Frameworks. In: *Proceedings of the International Workshop „Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing“*. Sofia, Bulgaria, Sept. 2004
- [35] KOKSBANG, R. ; BARKER, J. ; SHI, H. ; SAÏDI, M. Y.: Cathode materials for lithium rocking chair batteries. In: *Solid State Ionics* 84 (1996), Nr. 1-2, S. 1–21

- [36] MANTHIRAM, A.: Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 49 (1997), Nr. 3, S. 43–46
- [37] LAUBACH, S.: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Elektronenstruktur der Interkalationsverbindungen NaV_2O_5 , LiCoO_2 und $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$* , Darmstadt, Technische Universität, Fachbereich Chemie, Dissertation, 2008
- [38] BATES, J.B. ; DUDNEY, N.J. ; NEUDECKER, B.J. ; UEDA, A. ; EVANS, C.D.: Thin-film lithium and lithium-ion batteries. In: *Solid State Ionics* 135 (2000), S. 33–45
- [39] SONG, J. ; YANG, X. ; ZENG, S.-S. ; CAI, M.-Z. ; ZHANG, L.-T. ; DONG, Q.-F. ; ZHENG, M.-S. ; WU, S.-T. ; WU, Q.-H.: Solid-state microscale lithium batteries prepared with microfabrication processes. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19 (2009), Nr. 4, S. 045004
- [40] WEST, W. C. ; WHITACRE, J. F. ; WHITE, V. ; RATNAKUMAR, B. V.: Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 12 (2002), S. 58–62
- [41] EDSTRÖM, K. ; GUSTAFSSON, T. ; THOMAS, J. O.: The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery. In: *Electrochimica Acta* 50 (2004), Nr. 2-3, S. 397–403
- [42] AMATUCCI, G. G. ; TARASCON, J. M. ; KLEIN, L. C.: CoO_2 , The End Member of the Li_xCoO_2 Solid Solution. In: *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 3, S. 1114–1123
- [43] ANTOLINI, E.: LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. In: *Solid State Ionics* 170 (2004), Nr. 3-4, S. 159–171
- [44] PERKINS, J. D. ; BAHN, C. S. ; MCGRAW, J. M. ; PARILLA, P. A. ; GINLEY, D. S.: Pulsed Laser Deposition and Characterization of Crystalline Lithium Cobalt Dioxide (LiCoO_2) Thin Films. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 12, S. A1302–A1312
- [45] JULIEN, C. ; CAMACHO-LOPEZ, M. A. ; ESCOBAR-ALARCON, L. ; HAROPONIATOWSKI, E.: Fabrication of LiCoO_2 thin-film cathodes for rechargeable lithium microbatteries. In: *Materials Chemistry and Physics* 68 (2001), Nr. 1-3, S. 210–216
- [46] PARK, H.Y. ; LEE, S. R. ; LEE, Y. J. ; CHO, B. W. ; CHO, W. I.: Bias sputtering and characterization of LiCoO_2 thin film cathodes for thin film microbattery. In: *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005), Nr. 1, S. 70–78

- [47] WHITACRE, J. F. ; WEST, W. C. ; RATNAKUMAR, B. V.: The influence of target history and deposition geometry on RF magnetron sputtered LiCoO_2 thin films. In: *Journal of Power Sources* 103 (2001), Nr. 1, S. 134–139
- [48] ZIEBERT, C. ; KETTERER, B. ; RINKE, M. ; ADELHELM, C. ; ULRICH, S. ; ZUM GAHR, K.-H. ; INDRIS, S. ; SCHIMMEL, T.: Constitution, microstructure, and battery performance of magnetron sputtered Li–Co–O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of the working gas pressure. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), Nr. 5, S. 1589–1594
- [49] GUMMOW, R. J. ; LILES, D. C. ; THACKERAY, M. M.: Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesized at 400 °C. In: *Materials Research Bulletin* 28 (1993), Nr. 3, S. 235–46
- [50] GARCIA, B. ; BARBOUX, P. ; RIBOT, F. ; KAHN-HARARI, A. ; MAZEROLLES, L. ; BAFFIER, N.: The structure of low temperature crystallized LiCoO_2 . In: *Solid State Ionics* 80 (1995), Nr. 1-2, S. 111–118
- [51] ROSSEN, E. ; REIMERS, J. N. ; DAHN, J. R.: Synthesis and electrochemistry of spinel LT- LiCoO_2 . In: *Solid State Ionics* 62 (1993), Nr. 1-2, S. 53–60
- [52] KANG, S. G. ; KANG, S. Y. ; RYU, K. S. ; CHANG, S. H.: Electrochemical and structural properties of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method. In: *Solid State Ionics* 120 (1999), Nr. 1-4, S. 155–161
- [53] YANG, Z. ; XING, G. ; YANG, J. ; MAO, C. ; DU, J.: Effect of annealing temperature on structure and electrochemical properties of LiCoO_2 cathode thin films. In: *Rare Metals* 25 (2006), Nr. 6, S. 189–192
- [54] ENSLING, D.: *Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten*, Darmstadt, Technische Universität, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Dissertation, 2006
- [55] SHAO-HORN, Y. ; CROGUENNEC, L. ; DELMAS, C. ; NELSON, E. C. ; O'KEEFE, M. A.: Atomic resolution of lithium ions in LiCoO_2 . In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 464–467
- [56] PARK, H. Y. ; NAM, S. C. ; LIM, Y. C. ; CHOI, K. G. ; LEE, K. C. ; PARK, G. B. ; KIM, H. P. ; CHO, S. B.: Influence of sputtering gas pressure on the LiCoO_2 thin film cathode post-annealed at 400 °C. In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 23 (2006), Nr. 5, S. 832–837
- [57] GABRISCH, H. ; OZAWA, Y. ; YAZAMI, R.: Crystal structure studies of thermally aged LiCoO_2 and LiMn_2O_4 cathodes. In: *Electrochimica Acta* 52 (2006), Nr. 4, S. 1499–1506

- [58] BOHNE, L. ; PIRK, T. ; JAEGERMANN, W.: Investigations on the influence of the substrate on the crystal structure of sputtered LiCoO₂. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-011-1377-9>. – DOI 10.1007/s10008-011-1377-9
- [59] TARASCON, J.-M. ; ARMAND, M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In: *Nature* 414 (2001), S. 359–367
- [60] OHZUKU, T. ; UEDA, A.: Solid-State Redox Reactions of LiCoO₂ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994), Nr. 11, S. 2972–2977
- [61] REIMERS, J. N. ; DAHN, J. R.: Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO₂. In: *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992), Nr. 8, S. 2091–2097
- [62] PARK, C. R. (Hrsg.): *Next generation lithium ion batteries for electrical vehicles*. Rijeka : InTech - Open Access Publisher, 2010
- [63] OUDENHOVEN, J. F. M. ; BAGGETTO, L. ; NOTTEN, P. H. L.: All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts. In: *Advanced Energy Materials* 1 (2011), Nr. 1, S. 10–33
- [64] BATES, J. B. ; GRUZALSKI, G. R. ; DUDNEY, N. J. ; LUCK, C. F.: New amorphous thin-film lithium electrolyte and rechargeable microbattery. In: *IEEE 35th International Power Sources Symposium* (1992), S. 337–339
- [65] BATES, J. B. ; DUDNEY, N. J. ; GRUZALSKI, G. R. ; ZUHR, R. A. ; CHOUDHURY, A. ; LUCK, C. F.: Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. In: *Journal of Power Sources* 43-44 (1993), S. 103–110
- [66] NEUDECKER, B. J. ; DUDNEY, N. J. ; BATES, J. B.: „Lithium-Free“ Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), S. 517–523
- [67] WANG, B. ; BATES, J. B. ; HART, F. X. ; SALES, B. C. ; ZUHR, R. A. ; ROBERTSON, J. D.: Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), Nr. 10, S. 3203–3213
- [68] INFINITE POWER SOLUTIONS: *Produktdatenblatt THINERGY MEC101*. <http://www.infinitepowersolutions.com/>. Version: Juli 2010. – letzter Zugriff: Juli 2011

- [69] BRANDON, A.: *THINERGY battery packs a little power in a littler package*. <http://www.gizmag.com/thinergy-micro-energy-cell/12115/picture/85042/>. Version: Juli 2009. – letzter Zugriff: Juli 2011
- [70] ZADIN, V. ; BRANDELL, D. ; KASEMÄGI, H. ; AABLOO, A. ; THOMAS, J. O.: Finite element modelling of ion transport in the electrolyte of a 3D-microbattery. In: *Solid State Ionics* 192 (2011), Nr. 1, S. 279–283
- [71] DU, Z. ; ZHANG, S. ; JIANG, T. ; BAI, Z.: Preparation and Characterization of Three-dimensional Tin Thin-film Anode with Good Cycle Performance. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), Nr. 10, S. 3537–3541
- [72] YU, Y. ; GU, L. ; DHANABALAN, A. ; CHEN, C.-H. ; WANG, C.: Three-dimensional porous amorphous SnO₂ thin films as anodes for Li-ion batteries. In: *Electrochimica Acta* 54 (2009), Nr. 28, S. 7227–7230
- [73] KANG, K. ; LEE, H.-S. ; HAN, D.-W. ; KIM, G.-S. ; LEE, D. ; LEE, G. ; KANG, Y.-M. ; JO, M.-H.: Maximum Li storage in Si nanowires for the high capacity threedimensional Li-ion battery. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 5, S. 053110
- [74] ZHANG, H. ; CAO, G. ; WANG, Z. ; YANG, Y. ; SHI, Z. ; GU, Z.: Carbon nanotube array anodes for high-rate Li-ion batteries. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), Nr. 8, S. 2873–2877
- [75] DUNN, B. ; KIM, C.-J. ; TOLBERT, S.: Three-Dimensional Microbatteries for MEMS/NEMS Technology. In: *2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* (2010), S. 164–167
- [76] MADOU, M. J.: *Carbon-MEMS Architectures for 3D Micro-batteries*. <http://mmadou.eng.uci.edu/Lectures/ECS2003F.ppt>. Version: Oktober 2003. – Letzter Zugriff: Juli 2011
- [77] WANG, C. ; TAHERABADI, L. ; JIA, G. ; KASSEGNE, S. ; ZOVAL, J. V. ; MADOU, M. J.: Carbon-MEMS architectures for 3D microbatteries. In: *Proceedings of the SPIE* 5455 (2004), S. 295–302
- [78] WANG, C. ; TAHERABADI, L. ; JIA, G. ; MADOU, M. J. ; YEH, Y. ; DUNN, B.: C-MEMS for the Manufacture of 3D Microbatteries. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004), Nr. 11, S. A435–A438
- [79] PERRE, E.: *Nano-structured 3D Electrodes for Li-ion Micro-batteries*, Uppsala, University, Faculty of Science and Technology, Dissertation, 2010
- [80] PERRE, E. ; NYHOLM, L. ; GUSTAFSSON, T. ; TABERNA, P.-L. ; SIMON, P. ; EDSTRÖM, K.: Direct electrodeposition of aluminium nano-rods. In: *Electrochemistry Communications* 10 (2008), Nr. 10, S. 1467–1470

- [81] JEYASEELAN, A. V. ; ROHAN, J. F.: Fabrication of three-dimensional substrates for Li microbatteries on Si. In: *Applied Surface Science* 256 (2009), Nr. 3, S. S61–S64
- [82] KOHLER, R. ; SMYREK, P. ; ULRICH, S. ; BRUNS, M. ; TROUILLET, V. ; PFLEGGING, W.: Patterning and Annealing of Nanocrystalline LiCoO₂ Thin Films. In: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 12 (2010), 3, S. 547–552
- [83] TABERNA, P. L. ; MITRA, S. ; POIZOT, P. ; SIMON, P. ; TARASCON, J.-M.: High rate capabilities Fe₃O₄-based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications. In: *Nature Materials* 5 (2006), S. 567–573
- [84] BAZIN, L. ; MITRA, S. ; TABERNA, P. L. ; POIZOT, P. ; GRESSIER, M. ; MENU, M. J. ; BARNABÉ, A. ; SIMON, P. ; TARASCON, J.-M.: High rate capability pure Sn-based nano-architected electrode assembly for rechargeable lithium batteries. In: *Journal of Power Sources* 188 (2009), Nr. 2, S. 578–582
- [85] GOLODNITSKY, D. ; NATHAN, M. ; YUFITC, V. ; STRAUSS, E. ; FREEDMAN, K. ; BURSTEIN, L. ; GLADKICH, A. ; PELED, E.: Progress in three-dimensional (3D) Li-ion microbatteries. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), S. 2811–2819
- [86] GOLODNITSKY, D. ; YUFITC, V. ; NATHAN, M. ; SHECHTMAN, I. ; RIPENBEIN, T. ; STRAUSS, E. ; MENKINA, S. ; PELED, E.: Advanced materials for the 3D microbattery. In: *Journal of Power Sources* 153 (2006), S. 281–287
- [87] NATHAN, M. ; GOLODNITSKY, D. ; YUFIT, V. ; STRAUSS, E. ; RIPENBEIN, T. ; SHECHTMAN, I. ; MENKIN, S. ; PELED, E.: Three Dimensional (3D) Thin Film Microbatteries. In: *Proceedings of DTIP of MEMS & MOEMS* (2005)
- [88] NATHAN, M. ; GOLODNITSKY, D. ; YUFIT, V. ; STRAUSS, E. ; RIPENBEIN, T. ; SHECHTMAN, I. ; MENKIN, S. ; PELED, E.: Three-Dimensional Thin-Film Li-Ion Microbatteries for Autonomous MEMS. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 14 (2005), S. 879–885
- [89] STRAUSS, E. ; GOLODNITSKY, d. ; NATHAN, W. ; YUFIT, V. ; RIPENBEIN, T. ; SHEKHTMAN, I. ; MENKIN, S. ; FREEDMAN, K. ; PELED, E.: *3D lithium ion on chip micro battery for miniature electronic devices*. <http://www.tau.ac.il/institutes/ifcbc/pdf/strauss.pdf>. Version: Januar 2008. – letzter Zugriff: Juli 2011
- [90] BAGGETTO, L. ; OUDENHOVEN, J. F. M. ; DONGEN, T. van ; KLOOTWIJK, J. H. ; MULDER, M. ; NIESSEN, R. A. H. ; CROON, M. H. J. M. ; NOTTEN, P. H. L.: On the electrochemistry of an anode stack for all-solid-state 3D-integrated batteries. In: *Journal of Power Sources* 189 (2009), Nr. 1, S. 402–410

- [91] ROOZEBOOM, F. ; NIESSEN, R. A. H. ; NOTTEN, P. H. L.: On the route toward 3D-integrated all-solid-state micro-batteries. In: *Solid State Technology* 51 (2008), Nr. 8, S. 30–35
- [92] NOTTEN, P. H. L. ; ROOZEBOOM, F. ; NIESSEN, R. A. H. ; BAGGETTO, L.: 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries. In: *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 24, S. 4564–4567
- [93] OUDENHOVEN, J. ; BAGGETTO, L. ; NIESSEN, R. A. H. ; KNOOPS, H. ; DONNERS, M. ; DONGEN, T. van ; CROON, M. de ; KESSELS, E. ; NOTTEN, P.: Towards High Energy Density 3D-integrated Lithium-ion Microbatteries. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 1168: Three-Dimensional Architectures for Energy Generation and Storage* (2009)
- [94] OUDENHOVEN, J. F. M. ; DONGEN, T. van ; NIESSEN, R. A. H. ; CROON, M. H. J. M. ; NOTTEN, P. H. L.: Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of LiCoO₂ Thin Films: A Systematic Investigation of the Deposition Parameters. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), Nr. 5, S. D169–D174
- [95] RIPENBEIN, T. ; GOLODNITSKY, D. ; NATHAN, M. ; PELED, E.: Novel porous-silicon structures for 3D-interlaced microbatteries. In: *Electrochimica Acta* 56 (2010), Nr. 1, S. 37–41
- [96] BÜTTGENBACH, S.: *Mikromechanik: Einführung in Technologie und Anwendung*. Stuttgart : B. G. Teubner, 1994
- [97] VÖLKLEIN, F. ; ZETTERER, T.: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*. 2. Aufl. Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2006
- [98] HILLERINGMANN, U.: *Mikrosystemtechnik - Prozessschritte, Technologien, Anwendungen*. Wiesbaden : B. G. Teubner Verlag, 2006
- [99] MADOU, M. J.: *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*. 2. Aufl. Boca Raton : CRC Press, 2002
- [100] SENTURIA, S. D.: *Microsystem Design*. 2. Aufl. Boston : Kluwer Academic Publishers, 2001
- [101] GÜNZLER, H. (Hrsg.) ; WILLIAMS, A. (Hrsg.): *Handbook of Analytical Techniques*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001
- [102] MOULDER, J. F. ; STICKLE, W. F. ; SOBOL, P. E. ; BOMBEN, K. D.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie : Physical Electronics, Inc., 1995

- [103] AMTHAUER, G. (Hrsg.) ; PAVIĆEVIĆ, M. K. (Hrsg.): *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*. Bd. 2: Beugungsmethoden, Spektroskopie, Physiko-chemische Untersuchungsmethoden. Stuttgart : E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2001
- [104] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. 3. Aufl. Berlin : Springer-Verlag, 2005
- [105] MORTIMER, C. E. ; MÜLLER, U.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 9. Aufl. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2007
- [106] DUPIN, J. C. ; GONBEAU, D. ; MARTIN-LITAS, I. ; VINATIER, P. ; LEVASSEUR, A.: Lithium intercalation/deintercalation in transition metal oxides investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 120 (2001), Nr. 1-3, S. 55–65
- [107] DUPIN, J. C. ; GONBEAU, D. ; BENQILLOU-MOUDDEN, H. ; VINATIER, P. ; LEVASSEUR, A.: XPS analysis of new lithium cobalt oxide thin-films before and after lithium deintercalation. In: *Thin Solid Films* 384 (2001), Nr. 1, S. 23–32
- [108] NÖLTE, J.: *ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002
- [109] BOSS, C. B. ; FREDEEN, K. J.: *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. 2. Aufl. Norwalk : Perkin Elmer, 1997
- [110] SPIESS, L. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung*. Wiesbaden : B. G. Teubner Verlag, 2005
- [111] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*. 5. Aufl. Berlin : Springer-Verlag, 2007
- [112] INABA, M. ; IRIYAMA, Y. ; OGUMI, Z. ; TODZUKA, Y. ; TASAKA, A.: Raman study of layered rock-salt LiCoO_2 and its electrochemical lithium deintercalation. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 28 (1997), Nr. 8, S. 613–617
- [113] DING, N. ; ZHU, J. ; YAO, Y. X. ; CHEN, C. H.: The effects of γ -radiation on LiCoO_2 . In: *Chemical Physics Letters* 426 (2006), Nr. 4-6, S. 324–328
- [114] HOLLAND, L.: *Vacuum deposition of thin films*. 5. Aufl. London : Chapman & Hall, 1963
- [115] THANGADURAI, V. ; WEPPNER, W.: Monolithic Electrochromic Devices Using Lithium Ion Conducting Perovskite-Type Oxides. In: *Ionics* 9 (2003), Nr. 3-4, S. 308–314

- [116] IRIYAMA, Y. ; KAKO, T. ; YADA, C. ; ABE, T. ; OGUMI, Z.: Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), Nr. 31-34, S. 2371–2376
- [117] MAISSEL, L. I. (Hrsg.) ; GLANG, R. (Hrsg.): *Handbook of Thin Film Technology*. New York : McGraw-Hill, Inc., 1970
- [118] CHEN, J.-R. ; CHANG, L.-D. ; YEH, F.-S.: Interface reaction of Pt-(111)Si with the substrate at 450 °C. In: *Vacuum* 41 (1990), Nr. 4–6, S. 1261–1263
- [119] LEE, J.-K. ; LEE, S.-J. ; BAIK, H.-K. ; LEE, H.-Y. ; JANG, S.-W. ; LEE, S.-M.: Substrate Effect on the Microstructure and Electrochemical Properties in the Deposition of a Thin Film LiCoO₂ Electrode. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999), Nr. 10, S. 512–515
- [120] JEON, S.-W. ; LIM, J.-K. ; LIM, S.-H. ; LEE, S.-M.: As-deposited LiCoO₂ thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering. In: *Electrochimica Acta* 51 (2005), Nr. 2, S. 268–273
- [121] POLO DA FONSECA, C. N. ; DAVALOS, J. ; KLEINKE, M. ; FANTINI, M. C. A. ; GORENSTEIN, A.: Studies of LiCoO_x thin film cathodes produced by r.f. sputtering. In: *Journal of Power Sources* 81-82 (1999), S. 575–580
- [122] BOUWMAN, P. J.: *Lithium intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO₂ films*, Twente, Universität, Dissertation, 2002
- [123] PETROV, I. ; BARNA, P. B. ; HULTMAN, L. ; GREENE, J. E.: Microstructural evolution during film growth. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (2003), Nr. 5, S. S117–S128
- [124] XIA, H. ; LU, L. ; CEDER, G.: Substrate effect on the microstructure and electrochemical properties of LiCoO₂ thin films grown by PLD. In: *Journal of Alloys and Compounds* 417 (2006), Nr. 1–2, S. 304–310
- [125] XIE, J. ; IMANISHI, N. ; MATSUMURA, T. ; HIRANO, A. ; TAKEDA, Y. ; YAMAMOTO, O.: Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering. In: *Solid State Ionics* 179 (2008), Nr. 9-10, S. 362–370
- [126] XIA, H. ; MENG, S. Y. ; LU, L. ; CEDER, G.: Electrochemical behavior and Li Diffusion study of LiCoO₂ thin film electrodes prepared by PLD. In: *Advanced Materials for Micro- and Nano-Systems (AMMNS)* (2007)
- [127] PELLEGG, J. ; ZEVIN, L. Z. ; LUNGO, S. ; CROITORU, N.: Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates. In: *Thin Solid Films* 197 (1991), Nr. 1-2, S. 117–128

- [128] XIE, J. ; IMANISHI, N. ; HIRANO, A. ; MATSUMURA, M. ; TAKEDA, Y. ; YAMAMOTO, O.: Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented LiCoO₂ thin film prepared by RF magnetron sputtering. In: *Solid State Ionics* 178 (2007), Nr. 19-20, S. 1218–1224
- [129] THORNTON, J. A.: The microstructure of sputter-deposited coatings. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (1986), Nr. 6, S. 3059–3065
- [130] MESSIER, R. ; GIRI, A. P. ; ROY, R. A.: Revised structure zone model for thin film physical structure. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 2 (1984), Nr. 2, S. 500–503
- [131] ENSLING, D. ; THISSEN, A. ; GASSENBAUER, Y. ; KLEIN, A. ; JAEGERMANN, W.: In-Situ Preparation and Analysis of Functional Oxides. In: *Advanced Engineering Materials* 7 (2005), Nr. 10, S. 945–949
- [132] PRACHAŘOVÁ, J. ; PRIDAL, J. ; BLUDSKÁ, J. ; JAKUBEC, I. ; VORLÍČEK, V. ; MÁLKOVÁ, Z. ; MAKRIŠ, T. D. ; GIORGI, R. ; JASTRABÍK, L.: LiCoO₂ thin-film cathodes grown by RF sputtering. In: *Journal of Power Sources* 108 (2002), Nr. 1-2, S. 204–212
- [133] FRAGNAUD, P. ; BROUSSE, T. ; SCHLEICH, D. M.: Characterisation of sprayed and sputter deposited LiCoO₂ thin films for rechargeable microbatteries. In: *Journal of Power Sources* 63 (1996), Nr. 2, S. 187–191
- [134] SHIN, H.-C. ; PYUN, S.-I.: Investigation of lithium transport through lithium cobalt dioxide thin film sputter-deposited by analysis of cyclic voltammogram. In: *Electrochimica Acta* 46 (2001), Nr. 16, S. 2477–2485
- [135] SCHWENZEL, J.: *Entwicklung und Charakterisierung von Dünnschicht-Akkumulatoren auf Basis von Festkörpermateriellen*, Kiel, Christian-Albrechts-Universität, Dissertation, 2003
- [136] LIAO, C.-L. ; FUNG, K.-Z.: Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering. In: *Journal of Power Sources* 128 (2004), Nr. 2, S. 263–269
- [137] HAHN, T. (Hrsg.): *International Tables For Crystallography*. Bd. A: Space-Group Symmetry. 5. Aufl. Dordrecht : Springer Netherlands, 2005 <http://www.scribd.com/doc/25295814/International-Tables-For-Crystallography-A>
- [138] WEI, G. ; HAAS, T. E. ; GOLDNER, R. B.: Thin films of lithium cobalt oxide. In: *Solid State Ionics* 58 (1992), Nr. 1-2, S. 115–122

- [139] SANTIAGO, E. I. ; ANDRADE, A. V. C. ; PAIVA-SANTOS, C. O. ; BULHOES, L. O. S.: Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis. In: *Solid State Ionics* 158 (2003), Nr. 1-2, S. 91–102
- [140] LEE, J.-H. ; HAN, K.-S. ; LEE, B.-J. ; SEO, S.-I. ; YOSHIMURA, M.: Fabrication of LiCoO_2 films for lithium rechargeable microbattery in an aqueous solution by electrochemical reflux method. In: *Electrochimica Acta* 50 (2004), Nr. 2-3, S. 467–471
- [141] JULIEN, C.: Local cationic environment in lithium nickel-cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries. In: *Solid State Ionics* 136–137 (2000), S. 887–896
- [142] JULIEN, C. ; MASSOT, M.: Structural transitions in positive electrodes for Li-ion batteries the vibronic approach. In: *Ionics* 8 (2002), Nr. 1-2, S. 6–16
- [143] HUANG, W. ; FRECH, R.: Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = Ni or Ti). In: *Solid State Ionics* 86-88 (1996), Nr. 1, S. 395–400
- [144] PERKINS, J. D. ; FU, M. L. ; TRICKETT, D. M. ; MCGRAW, J. M. ; CISZEK, T.F. ; PARILLA, P. A. ; ROGERS, C. T. ; GINLEY, D. S.: Raman Scattering in LiCoO_2 Single Crystals and Thin Films. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings Volume 496: Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion II—Batteries, Capacitors and Fuel Cells* 496 (1998), S. 329–334
- [145] HUANG, J. ; YANG, J. ; LI, W. ; CAI, W. ; JIANG, Z.: Electrochemical properties of LiCoO_2 thin film electrode prepared by ink-jet printing technique. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 10, S. 3314–3319
- [146] ZHANG, H. ; BAKER, P. J. ; GRANT, P. S.: Fabrication and Electrical Properties of Bulk Textured LiCoO_2 . In: *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010), Nr. 7, S. 1856–1859
- [147] KETTERER, B. ; VASILCHINA, H. ; SEEMANN, K. ; ULRICH, S. ; BESSER, H. ; PFLEGING, W. ; KAISER, T. ; ADELHELM, C.: Development of high power density cathode materials for Li-ion batteries. In: *International Journal of Materials Research* (2008), Nr. 10, S. 1171–1176
- [148] JULIEN, C.: Local structure and electrochemistry of lithium cobalt oxides and their doped compounds. In: *Solid State Ionics* 157 (2003), Nr. 1-4, S. 57–71
- [149] PETITTO, S. C. ; MARSH, E. M. ; CARSON, G. A. ; LANGELL, M.: Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of $\text{CoO}(100)$, $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$, and $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ with oxygen and water. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281 (2008), Nr. 1-2, S. 49–58

- [150] PETITTO, S. C. ; LANGELL, M. A.: Surface composition and structure of $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ and the effect of impurity segregation. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 22 (2004), Nr. 4, S. 1690–1696
- [151] SHANTYR, R.: *Scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy on growth, atomic and electronic structure of Co oxide and Mn oxide films on Ag(001)*, Halle-Wittenberg, Martin-Luther-Universität, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Dissertation, 2004
- [152] SCHMID, S. ; BOHNE, L. ; PIRK, T. ; HAUSBRAND, R. ; JAEGERMANN, W. ; DARBANDI, A. J. ; HAHN, H.: Comparison of CVD deposited and Rf-Magnetron Sputtered Thin Film LiCoO_2 on 3D Substrates. In: *E-MRS ICAM IUMRS 2011 Spring Meeting*. Nizza, 2011
- [153] BERGHOFF, P.: *Evaluierung und Herstellung hochtopographischer Substrate auf Siliziumbasis für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien*, Darmstadt, Technische Universität, Institut für Elektromechanische Konstruktionen, Diplomarbeit, 2010
- [154] GEMMER, B.: Bionik - Biologie und Technik im Fokus der Physik. In: *Physik im Kontext* (2005)
- [155] EHRFELD, W. (Hrsg.): *Handbuch Mikrosystemtechnik*. München : Carl Hanser Verlag, 2002
- [156] HART, R. W. ; WHITE, H. S. ; DUNN, B. ; ROLISON, D. R.: 3-D Microbatteries. In: *Electrochemistry Communications* 5 (2003), Nr. 2, S. 120–123
- [157] DUDNEY, N. J.: Thin Film Micro-Batteries. In: *Interface* 17 (2008), Nr. 3, S. 44–48
- [158] SATO, T. ; MITSUTAKE, K. ; MIZUSHIMA, I. ; TSUNASHIMA, Y.: Micro-structure Transformation of Silicon: A Newly Developed Transformation Technology for Patterning Silicon Surfaces using the Surface Migration of Silicon Atoms by Hydrogen Annealing. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 39 (2000), S. 5033–5038
- [159] SATO, T. ; MIZUSHIMA, I. ; IBA, J. ; KITO, M. ; TAKEGAWA, Y. ; SUDO, A. ; TSUNASHIMA, Y.: Trench transformation technology using hydrogen annealing for realizing highly reliable device structure with thin dielectric films. In: *Symposium on VLSI Technology. Digest of Technical Papers* (1998), S. 206–207
- [160] TSUNASHIMA, Y. ; SATO, T. ; MIZUSHIMA, I.: A new substrate engineering technique to realize silicon on nothing (SON) structure utilizing transformation of sub-micron trenches to empty space in silicon (ESS) by surface migration. In: *Electrochemical Society Proceedings 2000-17* (2000), S. 532–545

- [161] YANASE, Y. ; NISHIHATA, T. Ochiai ; TSUYA, H.: Atomic Force Microscope Observation of the Change in Shape and Subsequent Disappearance of „Crystal-Originated Particles“ after Hydrogen-Atmosphere Thermal Annealing. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 37 (1998), S. 1–4
- [162] WILLIAMS, K. R. ; MULLER, R. S.: Etch rates for Micromachining Processing. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 5 (1996), Nr. 4, S. 256–269
- [163] GAMRY INSTRUMENTS: *Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA*. http://www.gamry.com/Products/Reference_600.htm. Version: Juni 2011. – letzter Zugriff: Juli 2011
- [164] WIKIPEDIA – DIE FREIE ENZYKLOPÄDIE: *Voltammetrie*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Voltammetrie>. Version: Juni 2011. – letzter Zugriff: Juli 2011
- [165] HEINZE, J.: Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. In: *Angewandte Chemie* 11 (1984), S. 823–916
- [166] GOSSER, D. K.: *Cyclic Voltammetry - Simultaion and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York : VCH Publishers, Inc., 1993
- [167] NICHOLSON, R. S. ; SHAIN, I.: Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. In: *Analytical Chemistry* 36 (1964), Nr. 4, S. 706–723
- [168] MARKEN, F. ; NEUDECK, A. ; BOND, A. M. ; SCHOLZ, F. (Hrsg.): *Electro-analytical Methods - Guide to Experiments and Applications*. 2. Aufl. Berlin : Springer-Verlag, 2010 <http://www.springerlink.com/content/978-3-642-02914-1/#section=632160&page=1&locus=12>
- [169] LEVI, M. D. ; SALITRA, G. ; MARKOVSKY, B. ; TELLER, H. ; AURBACH, D. ; HEIDER, U. ; HEIDER, L.: Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS. In: *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 4, S. 1279–1289
- [170] LEVI, M. D. ; AURBACH, D.: Frumkin intercalation isotherm – a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. In: *Electrochimica Acta* 45 (1999), Nr. 1-2, S. 167–185
- [171] YAO, C. Y. ; KAO, T. H. ; CHENG, C. H. ; CHEN, J. M. ; HURNG, W.-M.: Studies of electrochemical properties of lithium cobalt oxide. In: *Journal of Power Sources* 54 (1995), Nr. 2, S. 491–493

- [172] TANG, S. B. ; LAI, M. O. ; LU, L.: Li-ion diffusion in highly (003) oriented LiCoO₂ thin film cathode prepared by pulsed laser deposition. In: *Journal of Alloys and Compounds The First International Symposium on Functional Materials (ISFM2005)* 449 (2008), Nr. 1-2, S. 300–303
- [173] GREEN, M. ; FIELDER, E. ; SCROSATI, B. ; WACHTLER, M. ; SERRA MORENO, J.: Structured Silicon Anodes for Lithium Battery Applications. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (2003), Nr. 5, S. A75–A79
- [174] YANG, H. ; FU, P. ; ZHANG, H. ; SONG, Y. ; ZHOU, Z. ; WU, M. ; HUANG, L. ; XU, G.: Amorphous Si film anode coupled with LiCoO₂ cathode in Li-ion cell. In: *Journal of Power Sources* 174 (2007), Nr. 2, S. 533–537
- [175] OBROVAC, M. N. ; CHRISTENSEN, L.: Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004), Nr. 5, S. A93–A96
- [176] MARANCHI, J. P. ; HEPP, A. F. ; KUMTA, P. N.: High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 6 (2003), Nr. 9, S. A198–A201
- [177] LAIK, B. ; EUDE, L. ; PEREIRA-RAMOS, J.-P. ; COJOCARU, C. S. ; PRIBAT, D. ; ROUVIÈRE, E.: Silicon nanowires as negative electrode for lithium-ion microbatteries. In: *Electrochimica Acta* 53 (2008), Nr. 17, S. 5528–5532
- [178] CHAN, C. K. ; ZHANG, X. F. ; CUI, Y.: High Capacity Li Ion Battery Anodes Using Ge Nanowires. In: *Nano Letters* 8 (2008), Nr. 1, S. 307–309
- [179] CHAN, C. K. ; PENG, H. ; LIU, G. ; MCILWRATH, K. ; ZHANG, X. F. ; HUGGINS, R. A. ; CUI, Y.: High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. In: *Nature Nanotechnology* 3 (2008), S. 31–35
- [180] MÉNÉTRIER, M. ; SAADOUNE, I. ; LEVASSEUR, S. ; DELMAS, C.: The insulator–metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO₂: electronic properties and ⁷Li NMR study. In: *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999), Nr. 5, S. 1135–1140
- [181] SONG, S.-W. ; ZHUANG, G. V. ; ROSS JR., P. N.: Surface Film Formation on LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathodes Using Attenuated Total Reflection IR Spectroscopy. In: *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 8, S. A1162–A1167
- [182] WANG, Z. ; HUANG, X. ; CHEN, L.: Performance Improvement of Surface-Modified LiCoO₂ Cathode Materials. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 2, S. A199–A208

- [183] KANAMURA, K. ; TORIYAMA, S. S. a. S. and Shiraishi ; OHASHI, M. ; TAKEHARA, Z.: Studies on electrochemical oxidation of non-aqueous electrolyte on the LiCoO_2 thin film electrode. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 419 (1996), Nr. 1, S. 77–84
- [184] PELED, E.: The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems - The Solid Electrolyte Interphase Model. In: *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979), Nr. 12, S. 2047–2051
- [185] RUFFO, R. ; WESSELLS, C. ; HUGGINS, R. A. ; CUI, Y.: Electrochemical behavior of LiCoO_2 as aqueous lithium-ion battery electrodes. In: *Electrochemistry Communications* 11 (2009), Nr. 2, S. 247–249
- [186] ZHU, X. ; GUO, Z. ; DU, G. ; ZHANG, P. ; LIU, H.: LiCoO_2 cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries. In: *Surface and Coatings Technology* 204 (2010), Nr. 11, S. 1710–1714
- [187] CHO, S.-I. ; YOON, S.-G.: Characterization of LiCoO_2 Thin Film Cathodes Deposited by Liquid-Delivery Metallorganic Chemical Vapor Deposition for Rechargeable Lithium Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), Nr. 12, S. A1584–A1588
- [188] IRIYAMA, Y. ; INABA, M. ; ABE, T. ; OGUMI, Z.: Preparation of *c*-axis oriented thin films of LiCoO_2 by pulsed laser deposition and their electrochemical properties. In: *Journal of Power Sources* 94 (2001), Nr. 2, S. 175–182
- [189] OHZUKU, T. ; UEDA, A. ; NAGAYAMA, M. ; IWAKOSHI, Y. ; KOMORI, H.: Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells. In: *Electrochimica Acta* 38 (1993), Nr. 9, S. 1159–1167
- [190] CAMERON MOTOR WORKS: *Battery Physics*. http://www.cameronsoftware.com/ev/EV_BatteryPhysics.html. Version: August 2004. – letzter Zugriff: Juli 2011
- [191] YAZAMI, R. ; LEBRUN, N. ; BONNEAU, M. ; MOLTENI, M.: High performance LiCoO_2 positive electrode material. In: *Journal of Power Sources* 54 (1995), Nr. 2, S. 389–392
- [192] PATEL, K. K. ; PAULSEN, J. M. ; DESILVESTRO, J.: Numerical simulation of porous networks in relation to battery electrodes and separators. In: *Journal of Power Sources* 122 (2003), Nr. 2, S. 144–152
- [193] VALOEN, L. O. ; REIMERS, J.: Transport Properties of LiPF_6 based Li-ion Battery Electrolytes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005), Nr. 5, S. A882–A891

- [194] NYMAN, A.: *An Experimental and Theoretical Study of the Mass Transport in Lithium-Ion Battery Electrolytes*, Stockholm, KTH - Royal Institute of Technology, School of Chemical Science and Engineering, Dissertation, 2011
- [195] CHO, S.-I. ; YOON, S.-G.: Improvement of discharge capacity of LiCoO₂ thin-film cathodes deposited in trench structure by liquid-delivery metalorganic chemical vapor deposition. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 19, S. 3345–3347
- [196] CHOI, W.-G. ; YOON, S.-G.: Structural and electrical properties of LiCoO₂ thin-film cathodes deposited on planar and trench structures by liquid-delivery metalorganic chemical vapour deposition. In: *Journal of Power Sources* 125 (2004), Nr. 2, S. 236–241
- [197] CHOI, W.-G. ; CHOI, E.-S. ; YOON, S.-G.: Pt Thin Film Collectors Prepared by Liquid-Delivery Metal–Organic CVD Using Pt(C₂H₅C₅H₄)(CH₃)₃ for LiCoO₂ Thin Film Cathodes. In: *Chemical Vapor Deposition* 9 (2003), Nr. 6, S. 321–325
- [198] WEST, A. C. ; MATLOSZ, M. ; LANDOLT, D.: Normalized and Average Current Distributions on Unevenly Spaced Patterns. In: *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991), Nr. 3, S. 728–735
- [199] HOPPE, A.: *Das Periodensystem der Elemente*. <http://www.periodensystem.info>. Version:2011. – letzter Zugriff: September 2011
- [200] PEREIRA, N. ; AL-SHARAB, J. F. ; COSANDEY, F. ; BADWAY, F. ; AMATUCCI, G. G.: Thermodynamically Induced Surface Modification for the Stabilization of High-Capacity LiCoO₂. In: *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), Nr. 11, S. A831–A838
- [201] BALTES, H. (Hrsg.) ; BRAND, O. (Hrsg.) ; FEDDER, G. K. (Hrsg.) ; HIEROLD, C. (Hrsg.) ; KORVINK, J. (Hrsg.) ; TABATA, O. (Hrsg.): *Advanced Micro and Nanosystems*. Bd. 2: CMOS – MEMS. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005
- [202] CHO, S. T. ; NAJAFI, K. ; WISE, K. D.: Internal Stress Compensation and Scaling in Ultrasensitive Silicon Pressure Sensors. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 39 (1992), Nr. 4, S. 836–842

Eigene Veröffentlichungen

Publikationen und Konferenzbeiträge

BOHNE, L. ; PIRK, T. ; JAEGERMANN, W.: Investigations on the influence of the substrate on the crystal structure of sputtered LiCoO₂. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* (2011) – DOI 10.1007/s10008-011-1377-9

BOHNE, L. ; PIRK, T. ; JAEGERMANN, W.: Crystal Structure of Sputtered LiCoO₂ for Thin Film Lithium Ion Batteries. In: *ECS Transactions* 32 (2011), Nr. 1, S. 17–21

BOHNE, L. ; TRAUTMANN, A. ; PIRK, T. ; JAEGERMANN, W.: Strukturierung von Siliziumsubstraten für integrierte 3D-Dünnschichtbatterien. *Proceedings VDE Mikrosystemtechnik-Kongress 2011*, 10.–12. Okt. 2011, Darmstadt, Deutschland

SCHMID, S. ; BOHNE, L. ; PIRK, T. ; HAUSBRAND, R. ; JAEGERMANN, W. ; DARBANDI, A. J. ; HAHN, H.: Comparison of CVD Deposited and RF-Magnetron Sputtered Thin Film LiCoO₂ on 3D Substrates. *E-MRS 2011 Spring Meeting*, 09.–13. Mai 2011, Nizza, Frankreich

Patentanmeldungen

Offenlegungsschrift DE 10 2010 028 868 A1 (17.11.2011). Pirk, T.; Krauss, A.; Bohne, L.; Wolff, J. (Erfinder); Robert Bosch GmbH (Anmelder).

Offenlegungsschrift DE 10 2010 029 060 A1 (24.11.2011). Pirk, T.; Krauss, A.; Moersch, G.; Bohne, L. (Erfinder); Robert Bosch GmbH (Anmelder).

Offenlegungsschrift DE 10 2010 029 282 A1 (01.12.2011). Pirk, T.; Krauss, A.; Teuschel, T.; Bohne, L. (Erfinder); Robert Bosch GmbH (Anmelder).

Betreute Diplomarbeit

BERGHOFF, P.: *Evaluierung und Herstellung hohtopographischer Substrate auf Siliziumbasis für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien*, Diplomarbeit Nr. 1722, Technische Universität Darmstadt, Institut für Elektromechanische Konstruktionen, 2010

Lebenslauf

Laura Hannele Bohne

geb. am 20. August 1982
in Darmstadt

Schulbildung

1989 – 1993	Grundschule John-F.-Kennedy-Schule, Münster
Sep. 1993 – Jun. 1999	Kooperative Gesamtschule, Gymnasialzweig Schule auf der Aue, Münster
Sep. 1999 – Jun. 2002	Gymnasiale Oberstufe Alfred-Delp-Schule, Dieburg

Studium

Okt. 2002 – Mrz. 2005	Grundstudium Elektrotechnik und Informationstechnik Technische Universität Darmstadt
Okt. 2004 – Jul. 2008	Hauptstudium Elektrotechnik und Informationstechnik Fachrichtung Mikro- und Feinwerktechnik Technische Universität Darmstadt

Berufliche Tätigkeit

Aug. 2008 – Jul. 2011	Doktorandin Robert Bosch GmbH, Gerlingen-Schillerhöhe Zentralbereich Forschung und Vorauentwicklung Mikrosystemtechnik
seit Aug. 2011	Project Manager Bosch Sensortec GmbH, Reutlingen Engineering Consumer Sensors

Schorndorf, 29.02.2012